АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXXIII

ВЫПУСК 2 ФЕВРАЛЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 2

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛЯРОГРАФА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРОЛИЗА МЕДИ И КОБАЛЬТА

П. Н. Коваленко

По имеющимся исследованиям [1—3] потенциал полуволны при элек-ровосстановлении металлов является величиной постоянной, зависящей олько от природы полярографируемой соли. Однако потенциал полу-олны $\mathcal{E}_{1/2}$ находится в зависимости не только от природы исследуемого еталла, но, как будет показано ниже, также в значительной степени от рироды и концентрации фона. Влияние фона на ртутный анод можно странить, применяя насыщенный каломельный электрод в качестве внеш-его анода [1, 4].

Эффективные коэффициенты диффузии ионов металлов при постоянной емпературе раствора зависят в основном от ионной силы раствора μ, оторая находится в прямой зависимости от концентрации и валентности онов, составляющих фон. Изменение значения эффективного коэффици-нта диффузии ионов с изменением концентрации электролита, как это егко видеть из выражения для μ, обусловлено двумя эффектами: отклоне-ием «осмотической силы» диффузии от ее идеального значения при данной онцентрации [5] и изменением ионной силы раствора, а следовательно, зменением подвижности полярографируемых ионов с изменением кон-ентрации электролитов, составляющих фон [6].

Теория предельного тока, отвечающая реальному поведению электролитов, ыла развита Эйкеном [7] на основе представлений Нернста [8], выраженных им дифференциальном уравнении для диффузии электролитов.

Согласно теории Эйкена, предельная сила тока $i_п$ при электроосаждении метал-ов из чистого раствора выражается уравнением [7]:

$$i_п = \frac{2cURTFS}{\Delta n}. \tag{1}$$

Если, однако, раствор одновременно содержит и другие электролиты, составляю-ие фон и имеющие более отрицательный потенциал, чем электровосстанавливаемый н, то при отношении общей концентрации анионов этих электролитов к концен-ации катионов: $M = c_а/c_к$, согласно Эйкену, $i_п$ в присутствии других электролитов дет равен

$$i_п = \frac{2cURTFS}{\Delta n}\left(M - \sqrt{M(M-1)}\right). \tag{2}$$

С повышением концентрации «индифферентного» электролита выражение в скоб-х приближается к предельному значению 0,5 относительно тока, вычисленного гласно приведенной выше формуле.

Слендик [9] проверил зависимость $i_п$ от концентрации индифферентного элек-олита при полярографировании Cd, Cu и Mn и нашел, что при предельной кон-нтрации этого электролита сила тока уменьшается вдвое, т. е. подавляется только грационный ток i_m.

Однако, как показано рядом исследователей [1, 8, 10, 11] и нами настоящей работе, значительная концентрация сильных электролитов давляет не только миграционный, но и частично диффузионный ток, ледствие уменьшения $D_{эфф}$. На рис. 1 представлена зависимость $D_{эфф}$,

вычисляемого по уравнению Ильковича, от величины ионной силы ра твора μ.

Как показывает рисунок, эта зависимость на значительном участ кривой является линейной (μ от 0,5 до 6) и может быть выражена ура нением

$$D_{эфф} = a_D - b\mu, \quad ($$

где a_D и b — постоянные величины для каждого из электровосстанавл ваемых ионов и $D_{эфф}$ — эффективный коэффициент диффузии. Для мед $a_D = 5{,}5 \cdot 10^{-6}$ и $b = 0{,}25 \cdot 10^{-6}$. При уменьшении μ от 0,5 и до нуля пр мая переходит скачком в кривую до ее пересечения с осью ордина отсекая отрезок, характеризу щий величину D_{Cu} меди при бе конечно разбавленном растворе отсутствие индифферентного эле тролита; в данном случа $D_{Cu} = 6{,}3 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$, хорош согласуется с литературными да ными и величиной, вычисленно для идеальных условий по форму ле Нернста [8]:

$$D = \frac{RT}{nF^2}\lambda^0, \quad (4$$

где λ^0 — эквивалентная электр проводность при бесконечном ра бавлении раствора. Вследстви расхождения между D, вычислен ным для идеальных условий [8], и $D_{эфф}$ расчетный метод не дает удо влетворительных результатов [2].

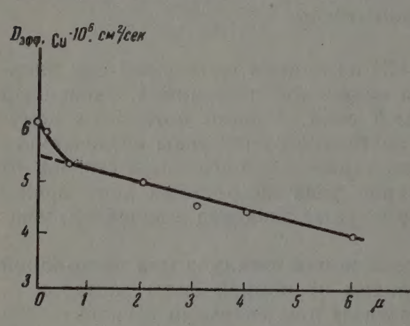


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента диффузии ионов меди от ионной силы раствора μ

С целью уточнения метода расчета Штакельберг [12] для вычислени i_d предложил модифицированную формулу Ильковича:

$$i_d = 607nCD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(1 + ADm^{-1/3}t^{1/6}). \quad (5$$

Значения всех величин в этой формуле те же, что и в уравнени Ильковича, за исключением коэффициента A. Последний был вычисле Стреловым [12], показавшим, что $A = 17$. Уравнение Штакельберга м жет быть решено по алгебраической формуле:

$$x^3 + px + q = 0.$$

Вещественный корень x_1 находится из уравнения

$$x_1 = \sqrt[3]{-\frac{i_d}{2} + \sqrt{\frac{i_d^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{\frac{-i_d}{2} - \sqrt{\frac{i_d^2}{4} + \frac{p^3}{27}}}, \quad (6$$

где i_d — соответствует свободному члену q, p — коэффициент при (в первой степени), в нашем случае x соответствует D.

После преобразования формулы Штакельберга при известных знач ниях: n, c, m, t и D, последняя принимает вид:

$$i_d = aD\sqrt{D} + b\sqrt{D}, \quad ($$

где a и b — числовые коэффициенты, зависящие от только что приведе ных значений.

Вычисление i_d по формуле Штакельберга сложно и не дает более точных, чем формула Ильковича, результатов. Сравнение вычисленных нами значений i_d по обеим формулам дало лишь незначительные расхождения, находящиеся в пределах методических ошибок и воспроизводимости полярографических измерений.

Лучшие результаты дает модифицированная формула Ильковича:

$$i_d = 605 \cdot nc\,(a_D - b\mu)^{1/2}k, \quad (8)$$

предложенная нами, которая учитывает влияние ионной силы раствора на D (в нее входит $D_{эфф}$). В данной формуле k — константа капилляра, равная $m^{2/3}t^{1/6}$ *мг*$^{2/3}$*сек*$^{-1/2}$.

Основное уравнение, определяющее обратимость процесса электровосстановления ионов, было впервые выведено Ильковичем:

$$\mathscr{E}_{de} = \mathscr{E}_{1/2} - \frac{0{,}059}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}, \quad (9)$$

где $\mathscr{E}_{de}$ — скачок потенциала при электрохимическом восстановлении ионов, $\mathscr{E}_{1/2}$ — потенциал полуволны, i_d — сила диффузионного предельного тока и i — сила диффузионного тока в любой точке поляризационной кривой. При $\lg \frac{i}{i_d - i} = 0$ $\mathscr{E}_{de} = \mathscr{E}_{1/2}$. Для построения графика вместо величины $\lg \frac{i}{i_d - i}$ может быть взята равная ей величина $\lg \frac{h}{h_d - h}$.

Если тангенс угла наклона лишь немногим больше теоретического значения предлогарифмического коэффициента (0,070/n), то поляризацию электрода можно считать концентрационной без большой погрешности; при предлогарифмическом коэффициенте, намного отличающемся от теоретического значения (0,059/n), имеет место не только концентрационная, но и химическая поляризация.

Экспериментальная часть

В качестве исходных использовались сернокислые и солянокислые растворы солей кобальта ($2 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*) и меди ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*).

Фоном для полярографирования служили растворы дважды перекристаллизованных химически чистых сернокислых и солянокислых солей некоторых металлов I, II, III и IV аналитических групп. Измерения производились при комнатной температуре (18° С). Сила тока измерялась зеркальным гальванометром, абсолютная чувствительность которого $1{,}1 \cdot 10^{-9}$ А/*мм/м*, $R_{вн} = 615\ \Omega$, $R_{кр} = 1685\ \Omega$. Расстояние зеркальца гальванометра до его шкалы составляло 0,25 *м*.

Каждый раствор полярографировался трижды при коэффициенте шунтирования гальванометра 150. В работе использовался капилляр, константа которого для меди: 1,844 *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$ и для кобальта 1,91 *мг*$^{2/3}$ *сек*$^{-1/2}$. Высота полярографической волны в миллиметрах h определялась по способу пересечения касательных и пересчитывалась в микроамперы (i_d).

Полярографический максимум меди и кобальта подавлялся 0,1% раствором метиленового синего или 1% раствором желатины (по 3 капли на 50 *мл* раствора).

Диффузионный ток и $\mathscr{E}_{1/2}$ меди и кобальта на фоне солей некоторых металлов I и II групп. Для установления зависимости i_d, $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E}_{1/2}$ от концентрации фона (от 0,01 до 1,0 N) полярографировались соли меди ($2{,}5 \cdot 10^{-3}$ N) и кобальта ($2 \cdot 10^{-3} N$). При всех изученных концентрациях индифферентных солей металлов I и II группы получаются хорошо измеримые волны меди и кобальта.

Как показывает табл. 1, увеличение концентрации фона уменьшает эффективный коэффициент диффузии, что вызывает уменьшение i_d кобальта и меди. В то же время потенциал полуволны кобальта, а в некоторых случаях и меди, смещается в отрицательную сторону.

Таблица 1

Зависимость величины i_d, $D_{эфф}$ и $\mathscr{E}$ и $\mathscr{E}_{1/2}$ кобальта и меди от концентрации солей металлов II группы

Концентрация индифферентной соли, N	h, мм	i_d, μA	$D_{эфф}\cdot 10^6$, см²/сек.	$\mathscr{E}_{1/2}$, V	$\mathscr{E}$, V	Фон	Полярографируемая соль
0,01	18,0	11,9	6,6	—1,22	—1,12	$MgSO_4$	кобальта
0,10	17,5	11,5	6,2	—1,24	—1,14		
0,50	16,0	10,6	5,2	—1,26	—1,16		
1,00	15,5	10,2	4,9	—1,27	—1,17		
0,10	17,5	11,5	6,2	—1,24	—1,14	$MgCl_2$	
0,50	16,0	10,6	5,2	—1,25	—1,15		
1,0	15,0	9,9	4,6	—1,26	—1,16		
0,1	20,5	13,5	5,9	—0,06	—0,02	$MgSO_4$	меди
0,5	19,0	12,5	5,0	—0,06	—0,02		
1,0	18,0	11,5	4,5	—0,06	—0,02		
0,10	19,0	12,5	5,0	—0,06	—0,02	$MgCl_2$	
0,50	18,0	11,5	4,5	—0,06	—0,02		
1,0	17,8	11,3	4,4	—0,06	—0,02		
0,01	19,0	12,5	7,3	—1,24	—1,12	$BaCl_2$	кобальта
0,10	18,0	11,9	6,6	—1,24	—1,12		
0,50	17,5	11,5	6,2	—1,25	—1,13		
1,0	16,0	10,6	5,2	—1,25	—1,13		
0,01	21,5	14,2	6,5	—0,075	—0,02		меди
0,10	21,0	13,9	6,2	—0,075	—0,02		
0,5	13,0	8,6	2,4	—0,16	—0,13		
0,01	18,0	11,9	6,6	—1,26	—1,14	$CaCl_2$	кобальта
0,10	17,5	11,5	6,2	—1,27	—1,15		
1,0	17,5	11,2	5,9	—1,29	—1,17		

Понижение силы диффузионного тока и сдвиг потенциала полуволны, как указывалось выше, легко объяснить увеличением ионной силы раствора, которая оказывает значительное влияние на коэффициент диффузий, входящий в уравнение Ильковича (рис. 1), а также в уравнение потенциала полуволны [3]:

$$\mathscr{E}_{1/2} = \text{const} - \frac{0{,}060}{n} \lg \frac{f_a D_s^{1/2}}{f_s D_a^{1/2}}, \qquad (10)$$

где $\text{const} = \mathscr{E}_a^0 + \frac{0{,}060}{n} \lg a_{Hg}$; f_a — коэффициент активности металла в амальгаме, f_s — коэффициент активности, зависящий от концентрации всех солей в растворе, a_{Hg} — активность ртути в амальгаме. Таким образом, как правило, $\mathscr{E}_{1/2}$ не может не зависеть от $\lg \frac{f_a D_s^{1/2}}{f_s D_a^{1/2}}$, так как в зависимости от концентраций фона изменяется D_s и f_s, и лишь в редких случаях, когда концентрация фона изменяется в небольших пределах, мы не наблюдаем смещения $\mathscr{E}_{1/2}$. Угловые коэффициенты меди, найденные экспериментально, мало отличаются от теоретической величины $\text{tg} \angle = 0{,}03$; практически они не превышают значений 0,035—0,037, и, следовательно, процесс восстановления меди на ртутном капельном электроде в присутствии солей $MgCl_2$ и $MgSO_4$ можно считать обратимым, сопровождающимся только концентрационной поляризацией.

Угловые коэффициенты кобальта сильно отличаются от величины 0,030; им, в зависимости от концентрации фона, соответствуют значения от 0,096 до 0,107; кобальт в данном случае восстанавливается необратимо, и кроме концентрационной возникает химическая поляризация,

которая может быть объяснена медленной диссоциацией гидратных комплексов, в виде которых существуют ионы кобальта в воде.

Увеличение концентрации хлористого бария и кальция мало уменьшает i_d раствора кобальта, а $\mathcal{E}_{1/2}$ почти не изменяет. То же можно сказать относительно меди, когда она полярографируется в 0,01—0,1 N растворе $BaCl_2$. Однако дальнейшее увеличение концентрации хлористого бария достаточно сильно уменьшает $D_{эфф}$ и силу диффузионного тока меди и заметно смещает $\mathcal{E}_{1/2}$ в отрицательную сторону. Вероятно, при концентрациях хлористого бария, больших, чем 0,1N, образуется комплексное соединение меди и бария с координационным числом, равным

$$p = \frac{\Delta \mathcal{E}_{1/2} n}{0{,}060\, \Delta \lg \frac{c_2}{c_1}} = \frac{0{,}17}{0{,}060 \cdot 0{,}7} \approx 4,$$

т. е. образуется соединение типа $Ba[CuCl_4]$, по аналогии с соединениями типа $K_2Ba\,[Cu\,(NO_2)_6]$ [14].

Этот комплексный ион диссоциирует с достаточной скоростью, так как тангенсы углов наклона прямой меди, образованной с осью ординат $\lg \frac{i}{i_d - i}$, свидетельствуют о наличии лишь концентрационной поляризации ($tg \angle = 0{,}036$——0,38).

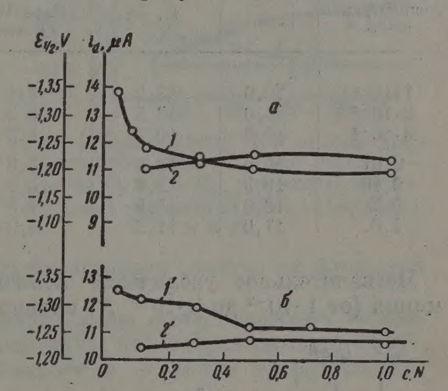


Рис. 2. Зависимость i_d и $\mathcal{E}_{1/2}$ кобальта, *а* — от концентрации сульфата аммония; *б* — от концентрации хлорида аммония; *1* — диффузионные токи, *2* и *2'* — потенциалы полуволн. Концентрация кобальта $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ *моль/л*

С образованием комплексных соединений, хотя и неустойчивых, увеличивается эффективный радиус иона $[CuCl_4]^{2-}$, следовательно, подвижность ионов и скорость диффузии их уменьшается (табл. 1).

Электровосстановление же кобальта сопровождается не только концентрационной, но и химической поляризацией, так как $tg\angle$ — 0,093— — 0,122 на фоне $BaCl_2$ и 0,11—0,114 на фоне $CaCl_2$. При этом с увеличением концентрации хлористых солей бария и кальция химическая поляризация при электровосстановлении кобальта уменьшается.

Это явление хорошо согласуется с гидратной теорией Д. И. Менделеева, по которой увеличение концентрации побочного электролита, склонного к активной гидратации, уменьшает гидратацию и, следовательно, сложность гидратных комплексных ионов, в данном случае кобальта.

Увеличение концентрации растворов NH_4Cl; $(NH_4)_2SO_4$, KCl и K_2SO_4 от 0,01 до 0,5 N вызывает значительное уменьшение h, увеличение же концентрации этих электролитов от 0,5 до 1,0 N не оказывает уже заметного влияния на i_d кобальта (рис. 2).

Другие исследователи [13—15] также наблюдали заметное изменение i_d кобальта с изменением концентрации NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$. Как и в случае солей щелочноземельных металлов, увеличение ионной силы растворов солей элементов I аналитической группы приводит к замедленному движению восстанавливающихся ионов к ртутному катоду и, следовательно, к уменьшению i_d, а также к небольшому смещению в отрицательную сторону $\mathcal{E}_{1/2}$. Зависимость i_d и $\mathcal{E}_{1/2}$ кобальта от концентрации растворов NH_4Cl и $(NH_4)_2SO_4$ показана на рис. 2. Подобным образом при полярографировании ведут себя медь и кобальт с изменением концентрации хлорида и сульфата калия.

Зависимость силы диффузионного тока и $\mathcal{E}_{1/2}$ меди и кобальта от концентрации солей неко-

торых металлов III и IV группы. Влияние концентрации хлористого алюминия на i_d и $\mathscr{E}_{1/2}$ меди и кобальта показано в табл. 2, а влияние концентрации сернокислых солей кадмия и меди и солянокислой соли меди на указанные выше характеристики кобальта — на рис. 3.

Таблица 2

Зависимость силы диффузионного тока, $D_{эфф}$·$\mathscr{E}_{1/2}$ и $\mathscr{E}$ меди и кобальта от концентрации хлорида алюминия

Концентрация $AlCl_3$, N	h, мм	i_d, μA	$D_{эфф}\cdot10^6$, см²/сек	$\mathscr{E}_{1/2}$, V	$\mathscr{E}$, V	Полярографируемая соль
$1\cdot10^{-3}$	20,0	13,2	8,1	—1,30	—1,20	Co
$2\cdot10^{-3}$	16,0	10,5	5,2	—1,45	—1,35	
$3\cdot10^{-3}$	16,0	10,5	5,2	—1,56	—1,45	
0,01	20,5	13,5	5,9	—0,09	—0,05	Cu
0,10	19,5	12,9	5,3	—0,11	—0,07	
0,5	18,0	11,9	4,5	—0,14	—0,10	
1,0	17,0	11,2	4,0	—0,16	—0,12	

Незначительное увеличение концентрации раствора хлористого алюминия (от $1\cdot10^{-3}$ до $3\cdot10^{-3}$ N) сильно снижает силу диффузионного тока и в заметной степени смещает в отрицательную сторону потенциал полуволны кобальта. Это явление нельзя объяснить только ионной силой раствора $AlCl_3$, влияющей на $D_{эфф}$ и значительно снижающей коэффициент активности соли кобальта. По-видимому, соли алюминия образуют с кобальтом устойчивые комплексные ионы; предлогарифмические коэффициенты в уравнении электродной поляризации свидетельствуют о возникновении значительной химической поляризации при электровосстановлении кобальта на ртутном электроде.

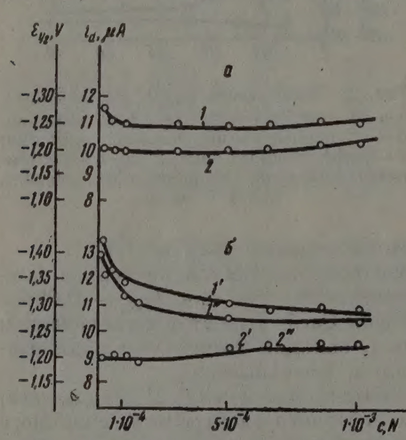


Рис. 3. Зависимость: *1*, *1'* и *1''* — силы диффузионного тока и *2*, *2'*, *2''* — $\mathscr{E}_{1/2}$ при электровосстановлении кобальта от концентраций фона: *а* — хлорида меди и *б* — $CuSO_4$ и $CdSO_4$ (1'', 2''), концентрация кобальта $2\cdot10^{-3}$ *моль/л*

Увеличение концентрации $AlCl_3$ от 0,01 до 1 N также уменьшает i_d меди и смещает его потенциал полуволны в отрицательную сторону, хотя и в меньшей степени, чем при электровосстановлении кобальта. Экспериментально найденные предлогарифмические коэффициенты приближаются к теоретическому значению (от 0,035 до 0,038), и таким образом процесс восстановления ионов меди на ртутном электроде в присутствии $AlCl_3$ можно считать обратимым.

Как видно из рис. 3, в присутствии солей $CdSO_4$, $CuSO_4$ и $CuCl_2$ (от $1\cdot10^{-5}$ до $1\cdot10^{-3}$ N) предельный ток кобальта уменьшается незначительно вследствие малой ионной силы раствора; подавлен лишь миграционный ток. Предлогарифмические коэффициенты в уравнении электродной поляризации кобальта сильно отличаются от теоретического значения; тангенс угла равен 0,085—0,090 при применении раствора $CdSO_4$ в виде фона, 0,088—0,091 на фоне $CuCl_2$ и $tg\angle$ = 0,094—0,104 в присутствии $CuSO_4$.

Таким образом электровосстановление ионов кобальта на ртутном элек-

роде в присутствии указанных выше солей сопровождается значительной имической поляризацией.

Зависимость i_d и $\mathscr{E}_{1/2}$ при электровосстановлении меди от концентрации олей $MnCl_2$ и $MnSO_4$ (0,01—1,0 N) представлена на рис. 4, из которого идно, что при увеличении концентрации солянокислого марганца возастает сила диффузионного тока меди, что можно объяснить образованием омплексных соединений меди с хлоридом марганца, например, $Mn[Cu_nCl_m]$, результате чего наступает дегидраация ионов меди, и подвижность их величивается. Действительно, по двигу потенциалов полуволн при олярографировании растворов меди различными концентрациями мы ычислили координационное число, авное

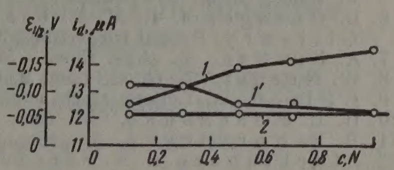


Рис. 4. Зависимость: 1, 1' — силы диффузионного тока, 1 — фон $MnCl_2$; 1 — фон $MnSO_4$ и 2 — $\mathscr{E}_{1/2}$ при электровосстановлении кобальта на фоне солей $MnSO_4$ и $MnCl_2$

$$p = \frac{0{,}02\cdot 2}{0{,}060\cdot\Delta\lg\dfrac{1{,}4\cdot 10^{-3}}{1{,}0\cdot 10^{-3}}} \approx 4,$$

е. состав этого комплекса может быть представлен следующей формулой $n[CuCl_4]$.

Изменение концентрации приведенного выше фона оказывает весьма абое влияние на потенциал полуволны меди, что свидетельствует об обазовании комплексов с малой устойчивостью. Угловые коэффициенты, олученные с прямой в координатах $\lg\frac{i}{i_d - i} - \mathscr{E}_{de}$ и с осью ординат ри полярографировании меди на фоне растворов $MnCl_2$ и $MnSO_4$, указыва- т на обратимость процесса электровосстановления меди на ртутном элекоде; тангенс угла на фоне раствора $MnCl_2$ равен 0,035—0,037 и td∠ на оне раствора $MnSO_4$ равен 0,033—0,036.

Изучение поведения ионов меди при электровосстановлении на фоне ехвалентного железа или никеля не дало положительных результатов, к как получались деформированные полярографические волны.

Кобальт на фоне солей марганца и двухвалентного железа совершенно дает поляризационных кривых, вследствие близости потенциалов восановления и совместного их восстановления.

Выводы

1. Восстановление меди в присутствии всех изученных нами фонов лей I—IV аналитических групп протекает обратимо; восстановление бальта в тех же условиях сопровождается химической поляризацией.

2. Потенциал полуволны меди смещается весьма слабо с изменением нцентрации всех изученных нами фонов, кроме растворов $AlCl_3$ и $BaCl_2$. тенциал полуволны кобальта заметно сдвигается в отрицательную сторону в зависимости от природы и концентрации солей, образующих фон.

3. Диффузионный ток ионов меди и кобальта при их полярографиронии изменяется в зависимости от концентрации всех изученных нами дифферентных электролитов.

4. Предложена модификация формулы Ильковича для расчета диффуонного тока.

5. Установлено, что диффузионный ток меди и кобальта снижается м больше, чем больше валентность иона, составляющего фон (при одной той же концентрации).

6. Найдено, что химическая поляризация кобальта при его электровосановлении на капельном ртутном катоде больше на сернокислых фонах, м на солянокислых.

Государственный университет
Ростов-на-Дону

Поступила
10.I.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Гейровский, Полярографический метод, ОНТИ, М., 1937; С. К. Чиков. Заводск. лаборатория, 10, 453, 1941.
2. D. Ilkovič, Collect. czech. comm., 6, 498, 1934.
3. I. M. Kolthoff a. J. J. Lingane, Chem. Rev., 24, 67, 1939.
4. Т. А. Крюкова, Заводск. лаборатория, 6, 539, 611, 1948.
5. О. К. Давтян, Ж. физ. химии, 20, 6, 575, 1946; L. Mac-Bain a. S. Lai J. Amer. Chem. Soc., 53, 59, 1931.
6. L. Onsager a. R. M. Fuoss, J. phys. Chem., 36, 2689, 1933; D. Ma Gillawry, Recuiil trav. chim., 56, 1039, 1937; 57, 33, 1938.
7. A. Eucken, Z. phys. Chem., 59, 72, 1907.
8. W. Nernst, Z. phys. Chem, 2, 613, 1888.
9. I. Slendik, Collect. czech. comm., 3, 386, 1925.
10. П. Н. Коваленко, Ж. физ. химии, 24, 559, 1950.
11. П. Н. Коваленко, Ж. общ. химии, 11, 1965, 1950.
12. Stackelberg u N. Strelow, Z. Electroch., 54, 51—62, 1950.
13. С. П. Шайкинд, Ж. прикл. химии, 8, 455, 1946.
14. И. М. Коренман, Микрокристаллоскопия, Госхимиздат, М.— Л., 194 стр. 72.
15. С. А. Плетенев и Т. В. Арефьева, Тр. Всесоюзн. конф. по анали химии, т. 2, 457, 1943.

THE USE OF THE POLAROGRAPH IN INVESTIGATING THE EFFECT OF STRON ELECTROLYTES ON THE ELECTROLYSIS OF COPPER AND COBALT

***P. N. Kovalenko** (Rostov-na-Don)*

Summary

The reduction of copper on the dropping mercury cathode in the presence of the NH K, Ba, Ca, Mg, Mn, Al, Co, Cd, etc. salts of sulfuric and hydrochloric acids has bee found to take place reversibly, but the reduction of cobalt under the same conditions to b accompanied by chemical polarization.

The diffusion currents of copper and cobalt salts change in the course of the polaro graphic run, depending upon the concentration of the indifferent electrolyte.

Calculation of i_d according to the Stackelberg formula ($i_d = a D\sqrt{D} + b\sqrt{D}$) has no ad vantage over that by the Ilkovič formula. The slight difference in values obtained wit both formulas is within the experimental error of polarographic measurements.

The empirical formula $i_d = 605\, nC\, (a_D - b\mu)^{1/2}$ which is a modification of the Ilkovi expression has been proposed for calculating i_d. The formula takes into account the effec of the ionic strength of the solution on D: $D_{eff} = a_D - b\mu$.

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

I. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЛА ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ В СОПОЛИМЕРАХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ И ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

С. С. Спасский, А. И. Тарасов и А. В. Токарев

Сополимеры ненасыщенных полиэфиров и виниловых мономеров представляют собой новый вид термореактивных пластических масс, обладающих значительной механической прочностью, электроизоляционными свойствами, повышенной термостойкостью. Несмотря на то что этот тип смол освоен промышленностью, закономерности сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винилпроизводными исследованы недостаточно.

Как известно, при изучении реакций сополимеризации очень важным является определение относительных активностей компонентов, участвующих в реакции — констант сополимеризации. В случае сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с виниловыми мономерами определение констант сополимеризации осложняется тем, что часть двойных связей полиэфира, не прореагировав, переходят в сополимер. Для определения констант сополимеризации необходимо знать число этих связей.

Определение числа двойных связей в сополимерах данного типа химическими методами затруднено, так как эти полимеры являются нерастворимыми продуктами. В настоящей работе исследовалась возможность применения для этой цели методов, основанных на правилах аддитивности удельных объемов и удельных рефракций.

Оба метода ранее были применены для определения состава сополимеров [1—5], а правило аддитивности удельных объемов было использовано Гордоном и сотрудниками [6] для определения двойных связей в сополимере полиэтиленгликольфумарата и метилметакрилата. Однако это правило ими применено неправильно, так как величина усадки для звена полиэтиленгликольфумарата принималась равной средней усадке для ряда мономеров без учета их строения, в то время как усадка значительно меняется в зависимости от строения мономера [7].

По правилу аддитивности удельных объемов и определенной величины усадки мономеров при полимеризации можно написать уравнение:

$$a\delta_{M_1} + b\delta_{M_2} = \delta_c + ap_{M_1} + xp_{M_2}, \qquad (1)$$

где a, b — весовые доли мономера и полиэфира в сополимере: δ_{M_1}, δ_{M_2}, δ_c — удельные объемы мономера, полиэфира и их сополимера; x — весовая доля прореагировавших звеньев полиэфира в сополимере; p_{M_1}, p_{M_2} — удельные усадки мономера и полиэфира при их полимеризации; величина p определяется по формуле:

$$p = \frac{V_м - V_п}{M}, \qquad (2)$$

где $V_м$ — молярный объем мономера; $V_п$ — молярный объем звена полимера; M — молекулярный вес мономера.

Решая уравнение (1) относительно x, получаем

$$x = \frac{a(\delta_{M_1} - p_{M_1}) + b\delta_{M_2} - \delta_c}{p_{M_2}}, \qquad (3)$$

так как $\delta_{м_1} - p_{м_1} = \delta_п$, где $\delta_п$ — удельный объем полимера винилпроизводного, уравнение (3) будет иметь вид:

$$x = \frac{a\delta_п + b\delta_{м_2} - \delta_с}{p_{м_2}}. \quad (4)$$

Процент прореагировавших двойных связей полиэфира, вошедшего в сополимер, определяется отношением

$$x' = \frac{x}{b} 100. \quad (5)$$

По правилу аддитивности удельных рефракций можно написать следующие уравнения:

$$aR_п + bR_м = R_с + \Delta R, \quad (6)$$

$$xF'_п + bF'_м = \Delta R, \quad (7)$$

где a, b — весовые доли полиэфира и мономера в сополимере; $R_п$, $R_м$ — удельные рефракции полиэфира и мономера; $F'_п$, $F'_м$ — удельные инкременты двойных связей полиэфира и мономера; ΔR — изменение величины удельной рефракции исходных компонентов в результате реакции двойных связей; x — весовая доля прореагировавших звеньев полиэфира в сополимере.

Решая эту систему уравнений относительно x, определяем количество прореагировавших двойных связей полиэфира в сополимере

$$x = \frac{aR_п + b(R_м - F'_м) - R_с}{F'_п}. \quad (8)$$

$$x' = \frac{x}{a} \cdot 100. \quad (9)$$

Экспериментальная часть

Проверка методов была осуществлена на следующих системах: полидиэтиленгликольфумарат — акрилонитрил; полидиэтиленгликольфумарат — стирол; полидиэтиленгликольфумарат — метилметакрилат; полидиэтиленгликольфумарат — винилацетат *.

Полидиэтиленгликольфумарат получался поликонденсацией диэтиленгликоля с малеиновым ангидридом в стеклянной колбе в токе азота, при 120° С в течение 2 час. и при 190° С до определенного кислотного числа. Исходные продукты подвергались предварительно очистке. Малеиновый ангидрид переосаждением из смеси хлороформа и CCl_4 метанолом и последующей перегонкой в вакууме, диэтиленгликоль двукратной перегонкой в вакууме. Полиэфир имел следующие свойства: кислотное число 28,3; число омыления 598,2; удельный вес 1,3080; коэффициент преломления 1,5058; удельная рефракция 0,22706.

Таблица 1

Удельные веса и удельные объемы полимеров и полиэфира

Наименование полимера	d_4^{20}	δ_4^{20}
Полиакрилонитрил	1,1518	0,8682
Полиметилметакрилат	1,1990	0,8340
Полистирол	1,0597	0,9437
Поливинилацетат	1,1910	0,8396
Полидиэтиленгликольфумарат	1,3080	0,7645

Мономеры очищались от ингибиторов и примесей обычными методами, описанными в литературе [8].

Сополимеризация проводилась в стеклянной ампуле, в присутствии 0,1 вес. % перекиси бензоила, в атмосфере азота, в термостате при 60±0,5° С. Образовавшийся сополимер отмывался от непрореагировавших полиэфира и мономеров ацетоном до полного их удаления (добавление воды к растворителю не дает мути). Выделенный сополимер сушился в вакууме при 70—80° С до постоянного веса.

У высушенных сополимеров определялись удельный вес и коэффициент преломления при одной и той же температуре. Удельный вес определялся пикнометрически

* Экспериментальные результаты по последним трем системам получены научными сотрудниками лаборатории М. А. Михайловой, Т. В. Молчановой, М. К. Матьковой.

применением бутилового спирта в качестве дополняющей жидкости. Для удаления здуха из сополимеров, они подвергались предварительно таблетированию под давием 100—150 *кг/см²*.

Коэффициент преломления определялся на рефрактомере Аббе.

Состав сополимеров рассчитывался по данным элементарного микроанализа: для олимеров с акрилонитрилом по азоту, с метилметакрилатом и винилацетатом водороду, со стиролом по кислороду.

Для определения числа прореагировавших звеньев полиэфира по формуле (4) 5) были использованы значения удельных весов и удельных объемов полимеров полиэфира, приведенные в табл. 1.

Полиакрилонитрил, полиметилметакрилат, полистирол были получены и охарак-ризованы в лаборатории. Характеристика поливинилацетата взята по литературным точникам [7].

Величина удельной усадки звена полиэфира была определена, исходя следующего.

Как известно [7], усадки мономеров при полимеризации (контракция) висит от их строения. По своему строению звено полидиэтиленгликоль-умарата близко к диэтилфумара-, и поэтому величину контракции этиленгликольфумарата с доста-чной точностью можно прирав-ть контракции диэтилфумарата.

Контракция диэтилфумарата ределялась из данных, получен-х при исследовании сополимера ирола и диэтилфумарата.

Удельный объем полидиэтил-умарата, исходя из правила ад-тивности удельных объемов, жет быть определен по формуле:

$$\delta_{пф} = \frac{\delta_c - b\delta_{пс}}{a}, \qquad (10)$$

е $\delta_{пф}$ — удельный объем поли-этилфумарата; δ_c — удельный ъем сополимера; $\delta_{пс}$ — удельный объем полистирола; a, b — вес. % ди-илфумарата и стирола в сополимере.

Таблица 2

Характеристика сополимеров стирола и метилметакрилата

Состав сополимеров, вес. %		d_4^{20}	δ_4^{20}
стирол	метилметакрилат		
10,53	89,47	1,1887	0,8412
10,56	89,44	1,1834	0,8450
55,66	44,34	1,1272	0,8871
56,29	43,71	1,1213	0,8918
56,32	43,68	1,1224	0,8909
68,80	31,20	1,1026	0,9069
72,72	27,28	1,0740	0,9310
78,82	21,18	1,0738	0,9313

Правило аддитивности удельных объемов было проверено на системе ирол — метилметакрилат (табл. 2).

Сополимеризация диэтилфумарата и стирола проводилась блочным тодом в присутствии 0,2% перекиси бензоила, в атмосфере азота при 0° С в течение 4 час. и при 150° С до прекращения реакции. Реакция канчивалась при получении в ампуле густой вязкой массы.

Сополимер очищался от мономеров многократным переосаждением из нзольного раствора метанолом. У очищенного продукта определялся ельный вес при помощи пикнометра и состав по элементарному микро-ализу на кислород. Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристика сополимеров стирола и диэтилового эфира фумаровой кислоты

Состав сополимера, вес. %		d_4^{20}	δ_4^{20}	δ_4^{20} полидиэтилфумарата
стирол	диэтилфумарат			
87,18	12,82	1,0725	0,9324	0,8557
79,21	20,79	1,0810	0,9250	0,8538

По удельному объему диэтилфумарата и полидиэтилфумарата опре-лялась контракция:

$$P = M\,(\delta_{ф} - \delta_{пф}), \qquad (1$$

где P — контракция; M — молекулярный вес диэтилфумарата; $\delta_{пф}$— удельные объемы диэтилфумарата и полидиэтилфумарата.

По формуле (11) величина контракции была определена равной 16

Удельная усадка для звена полидиэтиленгликольфумарата определе равной 0,08971.

Для расчета числа прореагировавших звеньев полиэфира по форму (7), для того чтобы учесть влияние строения мономера на величину удел ного инкремента, удельные инкременты двойных связей мономеров опр делялись из сравнения удельных рефракций мономеров и соответству щих приведенных удельных рефракций насыщенных аналогов мономер (этилацетат—винилацетат, этилбензол — стирол и т. п.).

Удельные инкременты рассчитывались по формуле:

$$F'_{м} = R_{м} - R'_{м}, \qquad (1$$

где $F_{м}$ — удельный инкремент двойной связи мономера; $R_{м}$ — удельн рефракция мономера; $R'_{м}$ — приведенная удельная рефракция насыще ного аналога мономера:

$$R'_{м} = \frac{MR_{D,\,м} - 2MR_{D,\,H}}{M_{м}}, \qquad (1$$

где $MR_{Dм}$ молекулярная рефракция насыщенного аналога мономер MR_{DH}, — атомная рефракция водорода; $M_{м}$ — молекулярный вес мон мера.

Для определения инкрементов двойной связи мономеров необходи пользоваться приведенной удельной рефракцией, потому что в звене пол мера число водородов на два меньше, чем в насыщенном аналоге мономер

Расчет инкрементов двойных связей мономеров дан в табл. 4.

Таблица 4

Расчет инкрементов двойных связей мономеров

Вещество	Удельный вес d_4^{20}	Коэффициент преломления n_D^{20}	Удельная рефракция ненасыщенных соединений $R_м$	Приведенная удельная рефракция насыщен. соединений $R'_м$	Удельный инкремент двойной свя F
Этилацетат	0,9003	1,3728	—	0,2333	—
Винилацетат	0,9342	1,3958	0,2571	—	0,0238
Этилбензол	0,8670	1,4959	—	0,3223	—
Стирол	0,9064	1,5462	0,3494	—	0,0272
Метиловый эфир изомасляной кислоты	0,8910	1,3840	—	0,2457	—
Метилметакрилат	0,9430	1,4166	0,2664	—	0,0207
Нитрил пропионовой кислоты	0,7800 $\frac{19}{4}$	$1,3681^{19°}$	—	0,2582	—
Акрилонитрил	0,8055	1,3910	0,2950	—	0,0368
Диметиловый эфир янтарной кислоты	1,4198	1,1210	—	0,21356	—
Диметиловый эфир фумаровой кислоты	1,1510 $\frac{19,9}{4}$	$1,4416^{19,9°}$	0,2297	—	0,0161
Диэтиловый эфир янтарной кислоты	1,0400	1,4201	—	0,23346	—
Диэтиловый эфир фумаровой кислоты	1,0520 $\frac{20,4}{4}$	$1,4410^{20,4°}$	0,2510	—	0,0175

Инкремент двойной связи полидиэтиленгликольфумарата определен вным 0,0144.

Результаты определения числа прореагировавших звеньев полидиэтингликольфумарата, исходя из правил аддитивности удельных объемов удельных рефракций и определенных величин усадки и инкрементов ойных связей мономеров, приведены в табл. 5.

Таблица 5

Характеристика сополимеров полидиэтиленгликольфумарата и винилпроизводных

№ сополимеров	n_D^{20}	d_4^{20}	δ_4^{20}	Удельная рефракция R	Состав сополимера, вес. %		Прореагировало звеньев полиэфира, %	
					полиэфир	винилпроизводное	по усадке	по рефракции
Сополимеры полидиэтиленгликольфумарата и акрилонитрила								
8А	1,5130	1,3020	0,7680	0,2308	79,92	20,08	24,14	21,30
18А	1,5120	1,3000	0,7692	0,2308	81,12	18,88	20,48	18,06
19А	1,5120	1,3078	0,7646	0,2294	82,58	17,42	24,29	25,45
26А	1,5115	1,3100	0,7633	0,2289	85,66	14,34	20,95	22,07
31А	1,5120	1,3095	0,7636	0,2291	82,44	17,56	27,18	28,39
32А	1,5120	1,3020	0,7680	0,2305	78,60	21,40	26,67	28,63
33А	1,5100	1,3184	0,7585	0,2268	94,87	5,13	13,28	13,54
Сополимеры полидиэтиленгликольфумарата и метилметакрилата								
16М	1,5020	1,2504	0,7990	0,2360	35,93	64,07	30,80	34,70
15М	1,5030	1,2525	0,7980	0,2360	39,50	60,50	30,70	29,90
13М	1,5020	1,2547	0,7970	0,2352	39,63	60,37	26,40	27,20
Сополимеры полидиэтиленгликольфумарата и винилацетата								
5В3	1,5060	1,3215	0,7567	0,2248	88,81	11,19	20,33	23,45
5В4	1,5060	1,3185	0,7586	0,2253	84,41	15,59	22,84	23,03
6В5	1,5075	1,3208	0,7571	0,2254	90,06	9,94	18,44	17,73
6В6	1,5060	1,3222	0,7563	0,2247	88,81	11,19	20,83	24,23
6В7	1,5075	1,3275	0,7532	0,2243	88,81	11,19	24,85	27,36
7В4	1,5065	1,3258	0,7532	0,2242	87,57	12,43	26,34	29,33
Сополимеры полидиэтиленгликольфумарата и стирола								
9С6	1,5173	1,3037	0,7670	0,2321	93,36	6,64	11,21	9,67
9С7	1,5160	1,3054	0,7660	0,2313	93,98	6,02	11,02	11,07

Из таблицы видно, что число прореагировавших звеньев полиэфира сополимере, определенное двумя различными методами, имеют довольно лизкие значения.

Несколько больший разброс данных получается в случае винилацетата метилметакрилата, что, очевидно, связано с меньшей точностью опредеения состава сополимеров из-за относительно близких значений содеркания водорода в полиэфире и мономерах. Тем не менее для всех исследоанных систем оба метода могут быть взаимозаменяемы при определении онстант сополимеризации ненасыщенных полиэфиров с винилпроизводыми, так как разница находится в пределах точности, необходимой для той цели.

Выводы

Показано, что методы определения числа прореагировавших звеньев олиэфира в сополимерах ненасыщенных полиэфиров и винилпроизводных, снованные на правилах аддитивности удельных объемов и удельных ефракций, дают достаточно близкие результаты и могут быть взаимозаеняемы при определении констант сополимеризации ненасыщенных олиэфиров с винилпроизводными.

Уральский филиал
Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
6.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Марей, М. З. Альтшуллер, Тр. ВНИИСК, вып. 3, 163, 1951.
2. И. П. Апухтина, Я. И. Маковская, Ф. Б. Новоселок, ВНИИСК, вып. 3, 151, 1951.
3. L. Menser, K. D. Stiehler, R. W. Hackeff, Rubber. World, 1 54, 1947.
4. М. Ф. Маргаритова, В. А. Райская, Тр. Московск. ин-та тонкой мической технологии им. М. В. Ломоносова, вып. 4, 37, 1953.
5. М. Ф. Маргаритова, Г. Д. Бережной, Тр. Московск. ин-та тонк химической технологии им. М. В. Ломоносова, вып. 4, 46, 1953.
6. M. Gordon, B. M. Grieveson, J. D. Mc Millan. J. Polymer Sci 18, 497, 1955.
7. В. С. Клименков, В. А. Каргин, А. И. Китайгородски Сборник «Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений», Изд-во А СССР, 1952, стр. 231.
8. Мономеры, Сборник статей, ИИЛ, 1951.

COPOLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS AND VINYL MONOMERS

I. DETERMINATION OF THE NUMBER OF DOUBLE BONDS IN COPOLYMERS OF UNSATURATED POLYESTERS AND VINYL MONOMERS

S. S. Spasskiĭ, A. I. Tarasov, A. V. Tokarev (Sverdlovsk)

Summary

In the report a comparison has been made of two methods for determining doub bonds in copolymers of unsaturated polyesters and vinyl monomers. The comparison h been made on the copolymers of polydiethyleneglycolfumarate and acryl nitrile, styren methylametacrylate and vinyl acetate. As a result it has been shown that determination the double bonds in the copolymers by the methods based on the rule of the additivity the specific volumes and of the specific refractions gives close values. Both methods a mutualy replaceable in determining the constants of copolymerization of unsaturat polyesters and vinyl monomers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

КИНЕТИКА РЕАКЦИИ ОБМЕНА ХЛОРА В ИЗОМЕРНЫХ β-ХЛОРКРОТОНОВЫХ КИСЛОТАХ

I. РЕАКЦИЯ ОБМЕНА ХЛОРА СО ЩЕЛОЧЬЮ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Т. А. Кудрявцева, Н. М. Чирков

Механизм обмена галоида, связанного с углеродом, имеющим кратную связь, мало изучен. Особенно интересным является вопрос о влиянии на подвижность такого галоида конфигурации непредельного соединения, т. е. сравнение его подвижности в *цис*- и *транс*-положении.

В предыдущей работе [1] на примере реакции замещения атома хлора, в *цис*- и *транс*-β-хлоркротоновых кислотах на ион гидроксила в водной среде нами установлено, что различия в скоростях указанных реакций у обоих изомеров объясняются не энергетическими причинами, а должны быть отнесены за счет стерических факторов.

Описание аналогичных фактов можно найти в литературе. Так, например, Джонс и Вернон [2] приводят для реакции замещения хлора в изомерных эфирах β-хлоркротоновых кислот на этоксигруппу энергии активации 17,0 и 19,2 и для замены на SC_2H_5-группу 14,5 для *цис*- и 14,1 *ккал/моль* для *транс*-изомеров. Виллемс и Бруилантс [3] приводят для гидролиза амидов изомерных *цис*- и *транс*-кротоновых кислот одинаковую величину эффективной энергии активации 23,4 *ккал/моль*, и также считают, что причиной различия в скоростях реакций этих изомеров является стерический фактор.

Было интересно проверить установленный нами факт при проведении изученных реакций в спиртовой и спирто-водной среде.

Для этого были взяты 50%, 75%-ные и чистые метиловый и этиловый спирты. В последнем случае может иметь место замена хлора не на гидроксил-ион, а на алкоксил-ионы ($C_2H_5O^-$ и CH_3O^-); это видно из того, что в качестве продуктов реакции удалось выделить β-этокси- и β-метоксикротоновые кислоты.

Опыты проводились в ультратермостате, сохраняющем температуру с точностью ±0,1° С.

Навески кислот растворялись в соответствующем спирте, нагревались в термостате до температуры опыта, и затем к ним добавлялось необходимое количество щелочи (в виде 20%-ного водного или 5%-спиртового растворов). Спирта бралось столько, чтобы объем реакционной смеси составлял всегда 20 *мл*. Щелочь бралась в избытке из расчета 4 моля на моль соли исходной кислоты. За начало реакции принималось время сливания растворов, предварительно нагретых до температуры опыта. Пробы по 1 *мл* отбирались через определенные промежутки времени, и ион хлора в них определялся титрованием по Фольгарду.

Р е а к ц и и в 75%-ном э т и л о в о м с п и р т е. Навеска исходной кислоты 0,6 *г* (0,005 моля) растворялась в 15 *мл* спирта ректификата. Раствор нагревался до температуры опыта, и затем к нему добавлялось 5,0 *мл* 20%-ного водного раствора едкого натра, нагретого до той же температуры. Такие опыты были проведены с *цис*- и *транс*-β-хлоркротоновыми кислотами при 40, 50, 60 и 70°.

Кинетические кривые, приведенные на рис. 1, показывают, что *транс*-изомер β-хлоркротоновой кислоты реагирует быстрее, чем *цис*-изомер. Константы скорости были вычислены по уравнению для необратимой би-

молекулярной реакции

$$\frac{dx}{dt} = k(A_0 - x)(B_0 - x),$$

которое в интегральной форме имеет вид

$$\ln \frac{A_0}{B_0}\frac{B_0 - x}{A_0 - x} = (B_0 - A_0)\,kt,$$

где A_0 — начальная концентрация соли исходной кислоты; B_0 — начальная концентрация щелочи.

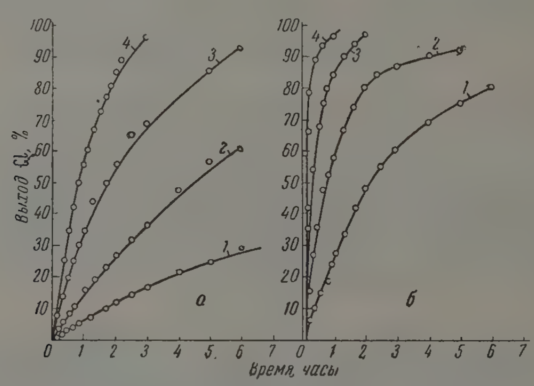


Рис. 1. Кинетические кривые реакций замещения хлора: *а* — в *цис-* и *b* — в *транс*-β-хлоркротоновых кислотах на гидроксил в 75%-ном этиловом спирте при разных температурах: *1* — 40; *2* — 50; *3* — 60 и *4* — 70°С

Вычисленные по этому уравнению константы сохраняют вполне удовлетворительное постоянство. Для примера в табл. 1 приведены их значения для реакции при 40° С. Завпсимость логарифмов констант скорости от обратной температуры представляет прямую линию как для *цис*-, так и для *транс*-изомеров.

Таблица 1

Время, минуты	$\frac{x}{A_0}$	$k \cdot 10^3$, л/моль мин.	$\frac{x}{A_0}$	$k \cdot 10^3$, л/моль мин.
	Цис-кислота		*Транс*-кислота	
10	0,012	1,2	0,060	4,8
20	0,020	0,98	0,10	5,0
30	0,032	1,09	0,156	5,6
40	0,040	0,96	0,188	5,4
50	0,048	0,90	0,232	5,36
60	0,056	1,04	0,276	5,68
80	0,072	0,85	0,340	5,5
100	0,10	1,00	0,416	5,8
120	0,12	1,00	0,484	6,0
150	0,14	0,94	0,55	5,7
180	0,16	0,89	0,60	5,55
240	0,212	1,0	0,69	5,5
300	0,248	1,0	0,745	5,15
360	0,296	1,4	0,815	5,45
		$k_{ср} = 0,99 \cdot 10^{-3}$		$k_{ср} = 5,46 \cdot 10^{-3}$

В табл. 2 приведены значения констант скорости реакций в зависимости температуры.

Энергии активации, вычисленные из этих данных, для обоих изомеров нь близки и равны 20,3 для *цис-* и 20,8 *ккал/моль* для *транс*-изомеров. едэкспонент для *транс*-изомера равен $1{,}34 \cdot 10^{10}$, а для *цис*-изомера 6 $\cdot 10^9$.

Таблица 2

, °C	$k \cdot 10^4$ для *цис*-кислоты	$k \cdot 10^4$ для *транс*-кислоты
70	158,0	1010
60	74,0	386
50	27,3	144,6
40	9,9	54,6

Таблица 3

t, °C	$k \cdot 10^4$ для *цис*-кислоты	$k \cdot 10^4$ для *транс*-кислоты
70	96,25	597
60	36,5	228
50	13,4	93,6
40	4,92	27,8

Реакции в 50% этиловом спирте. Навески кислот о 0,6 *г*) растворялись в 10 *мл* спирта-ректификата. К раствору добавлясь по 5 *мл* дистиллированной воды, и раствор нагревался до температуры ыта. Затем добавлялось по 5 *мл* 20%-ного водного раствора едкого натра, гретого до той же температуры.

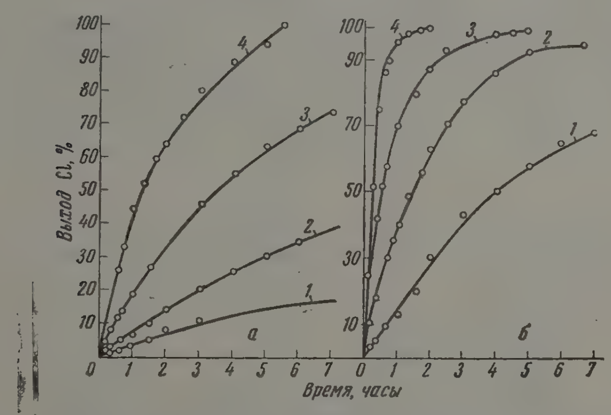


Рис. 2. Кинетические кривые реакции: *а* — *цис-* и *б* — *транс*-β-хлоркротоновых кислот со щелочью в 50%-ном этиловом спирте: *1* — 40; *2* — 50; *3* — 60 и *4* — 70° С

Полученные кинетические кривые для *цис-* и *транс*-β-хлоркротоновых слот при 40, 50, 60 и 70° С приведены на рис. 2.

В табл. 3 приведены средние значения констант скорости реакций защения хлора в обеих изомерных кислотах в зависимости от температуры.

Вычисленные в этом случае энергии активации равны 21,2 *ккал/моль* я *цис*-изомера и 21,6 *ккал/моль* для *транс*-изомера, а в среднем 21,4 ± 0,5 *ккал/моль*.

Предэкспонент для *цис*-изомера $4{,}02 \cdot 10^9$, а для *транс*-изомера — 02 $\cdot 10^{10}$. *Цис*-кислота реагирует медленнее, чем *транс*-, в 10 раз. Эта разца в скоростях реакций должна быть отнесена за счет пространственных труднений.

Реакции в метиловом спирте. В разбавленном метилом спирте опыты проводились только с *цис*-β-хлоркротоновой кислотой.

Растворы готовились так же, как было указано для этилов спирта.

В 75% и 50%-ном метиловом спирте сняты кинетические кривые 40, 50, 60 и 70° С. Константы скорости в обоих растворах оказались п близительно равными для соответствующих температур (табл. 4).

Энергия активации для реакции в метиловом спирте равна 22,8 *кк/моль* для 75%-ного и 21,5 для 50%-ного спирта. В случае 50%-ного лового спирта она равна 21,6 *ккал/моль*; в водном растворе 21,3 ± 0,5 *ккал/моль*. Следовательно, таком разбавлении спирт уже влияет на ход реакции.

Таблица 4

t, °C	Метиловый спирт	
	75%	50%
70	$9{,}3\cdot10^{-3}$	$9{,}27\cdot10^{-3}$
60	3,27	3,62
50	1,25	1,34
40	0,37	0,45

Реакции в чистых спиртах. В чистых спиртах реак идет, но следить за ней значител труднее, так как образующийся х ристый натрий плохо растворим спирте и быстро начинает выпад в осадок. Следить за реакцией мож только по началу кинетической к вой, и результаты измерений зд менее точны. Продуктами реак являются β-алкокси-кислоты, т. е. в этом случае происходит реакция мещения хлора не на гидроксил, а на алкокси-группы.

В этиловом спирте-ректификате опыты проводились при 20, 30, 40, 50 и 55° С, а с *цис*-кислотой также еще при 60° С. Каждый из опытов вторялся по нескольку раз. Полученные кривые приведены на рис.

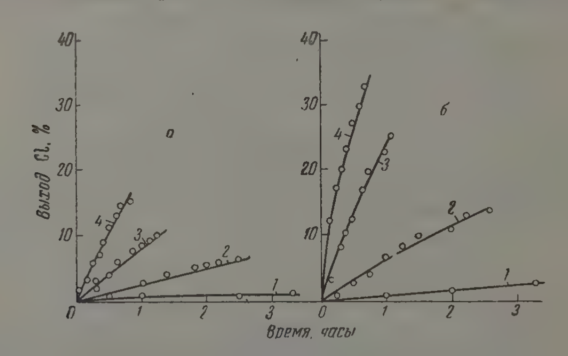


Рис. 3. Кинетические кривые реакции: *а* — *цис*- и *б* — *транс*-β-хлоркротоновых кислот со щелочью в этиловом спирте-ректификате: *1* — 20; *2* — 30; *3* — 40 и *4* — 50° С

В табл. 5 приведена зависимость констант скорости от температу

Энергии активации оказались равными 21,3 *ккал/моль* для *цис*-кисло и 20,9 *ккал/моль* для *транс*-кислоты. Предэкспонент для *цис*-кислоты вен $2{,}05\cdot10^{10}$, а для *транс*-кислоты $3{,}18\cdot10^{10}$. Таким образом, в слу спирта-ректификата *транс*-кислота реагирует быстрее, чем *цис*-кисло только в 1,5 раза.

В метиловом спирте были проведены опыты с обоими изомерами кис. при 55, 50, 45, 40, 30 и 20° С, а с *цис*-кислотой, кроме того, еще и при 6 Полученные кривые приведены на рис. 4.

В табл. 6 приведена зависимость константы скорости реакций от т пературы.

Энергии активации этих реакций равны 22,7 *ккал/моль* для *цис*-кисло и 21,9 *ккал/моль* для *транс*-кислоты. Предэкспонент для *цис*-кислоты

вен $2{,}92 \cdot 10^{10}$, а для *транс*-кислоты $3{,}84 \cdot 10^{10}$, т. е. *транс*-кислота реагирует в чистом метиловом спирте лишь в 1,2 раза быстрее, чем *цис*-кислота, т. е. в случае проведения реакции в метиловом спирте скорости реакций отличаются очень незначительно.

После проведения реакции в спиртах растворы соединялись и разбавлялись водой для растворения осадка хлористого натрия. Продукт реакции из растворов извлекался эфиром после подкисления разбавленной серной

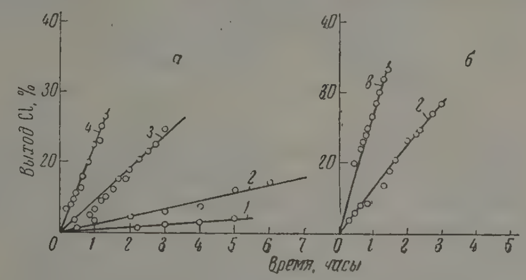


Рис. 4. Кинетические кривые реакции замещения хлора: *а* — в *цис*- и *б* — в *транс*-β-хлоркротоновых кислотах в метиловом спирте: *1* — 30; *2* — 40; *3* — 50 и *4* — 60° С

кислотой. Эфирные вытяжки соединялись, эфир отгонялся, полученный осадок перекристаллизовывался из петролейного эфира. Из опытов как с *цис*-, так и с *транс*-кислотой мы получали одно и то же вещество с температурой плавления 139° С, которое отвечало β-этоксикротоновой кислоте, имеющей по литературным данным т. пл. 140° С.

Таблица 5

t, °C	$k \cdot 10^4$ для *цис*-кислоты	$k \cdot 10^4$ для *транс*-кислоты
60	118	—
55	68,5	194,0
50	39,0	120,0
45	23,0	64,1
40	13,3	42,2
30	3,97	—
20	1,43	1,304

Таблица 6

t, °C	$k \cdot 10^5$ для *цис*-кислоты	$k \cdot 10^5$ для *транс*-кислоты
60	227	—
55	136,7	522
50	70,0	317
45	33,2	165
40	20,1	10,4
30	6,82	—
20	2,0	—

Из опытов с *цис*- и *транс*-кислотой в метиловом спирте аналогичным образом была выделена одна и та же β-метоксикротоновая кислота с т. пл. 130° (литературные данные 130°).

Для проверки бимолекулярности реакции, протекающей в спиртовой среде, были проведены опыты с *цис*-β-хлоркротоновой кислотой при 50° С и различном соотношении исходных веществ. Молярное соотношение щелочи и соли исходной кислоты бралось равным 4, 2 и 1. Полученные кривые приведены на рис. 5.

Константы скорости реакции замещения хлора, вычисленные по этим кривым, одинаковы во всех случаях и равны $3{,}9 \cdot 10^{-3}$ *л/моль мин*. Кривые были получены не только по начальным точкам, как предыдущие в чистых спиртах, но и путем титрования всего раствора, взятого для опыта. В данном случае удалось получить кривые до больших долей превращения. Во всех опытах за исходное вещество брали *цис*-β-хлоркротоновую кислоту, а щелочь бралась в количестве 5 молей на моль кислоты. Принималось,

что один моль щелочи реагирует с кислотой, давая моль соли, а реакци идет с избытком щелочи в количестве 4 молей на 1 моль соли исходно кислоты.

Это положение было подтверждено опытами, где за исходное веществ брали заранее приготовленную соль кислоты и соответственно щелоч в количестве 4 моля на 1 моль соли. При этом были получены резуль таты, полностью совпадающие с результатами опытов с исходной кислотой Однако соли кислот растворяются спирте хуже, чем сами кислоты, потому удобнее работать с послед ними.

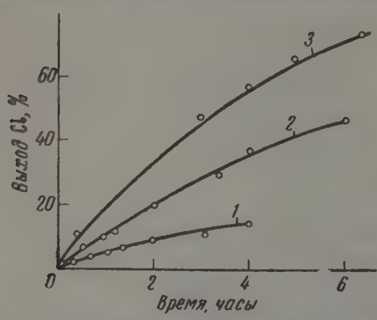


Рис. 5. Кинетические кривые реакции замещения хлора в *цис*-β-хлоркротоновой кислоте при 50° С в зависимости от величины молярного отношения щелочи к соли исходной кислоты: *1* — 1; *2* — 2 и *3* — 4 *моль* на *моль*

Как видно из приведенных выш данных энергии активации и пред экспоненциальные множители, най денные нами во всех испытанны растворах спиртов для *цис*- и *транс* изомеров β-хлоркротоновых кисло остаются одинаковыми в предела ошибок определения, и разница скоростях реакций изомерных кисло объясняется разницей в величина предэкспонентов, т. е. пространствен ными затруднениями.

В чистых спиртах продуктами ре акции оказались β-алкоксикислоты одинаковые для обоих изомеров. Эт показывает, что в данном случа атом хлора замещается не на гидроксил-ион, а на алкокси-группу. Значи тельно меньшее различие в скоростях данных реакций объясняется, по видимому, тем, что здесь имеет место обращение изомеров друг в друга

Скорость реакции между ионом и нейтральной молекулой должн уменьшаться с увеличением диэлектрической постоянной среды.

Диэлектрическая постоянная спиртов увеличивается по мере их раз бавления. Следовательно, мы имеем дело именно с реакцией замещения а не последовательного присоединения и отщепления, как иногда представ ляется механизм подобных реакций.

Выводы

1. Исследованы скорости реакции замещения атома хлора в изомерны β-хлоркротоновых кислотах на гидроксил и алкокси-ионы в среде этило вого и метилового спиртов разных концентраций с целью выяснени механизма данных реакций.

2. Показано, что реакция является необратимой и бимолекулярной *транс*-изомеры реагируют быстрее, чем *цис*-изомеры.

3. Установлено, что различие в скоростях реакций обусловлено н энергетическими причинами, а разницей в величинах предэкспонентов т. е. пространственными факторами, так как энергии активации найден равными для *цис*- и *транс*-изомеров β-хлоркротоновых кислот. Наиболь шее различие в скоростях (в 12,5 раза) наблюдается в разбавленных раство рах. С увеличением концентрации спирта это различие уменьшается д 1,5 раза.

В чистых этиловом и метиловом спиртах происходит частичное заме щение хлора на алкокси-ион; при этом продуктом реакции для обоих изо меров является одна и та же β-алкоксикислота.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
15.III.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Чирков и Т. А. Кудрявцева. Ж. физ. химии, 32, 2237, 1958
2. D. Jones, C. A. Vernon, Nature, 176, 4486, 791, 1955.
3. M. Willems, A. Bruylants, Bull. Soc. chim. belges, 60, 191, 1951.

REACTION KINETICS OF CHLORINE EXCHANGE IN ISOMERIC β-CHLOROCROTONIC ACIDS

***T. A. Kudryavtseva* and *N. M. Chirkov* (Moscow)**

Summary

A study has been made of the rate of substitution of the chlorine atom in isomeric β-chlorocrotonic acids for hydroxyl and alkoxy ions in ethyl and methyl alcohol media of various concentrations with the aim of elucidating the mechanism of these reactions. It has been shown that this is a simple, irreversible bimolecular reaction.

Trans-isomers have been shown to react faster than the cis-isomers of the β-chlorocrotonic acids.

It has been shown that the difference in the reaction rates is determined by the difference in values of the pre-exponential coefficients, i. e. by spatial factors, rather than by energy grounds, since the activation energy has been found equal for the cis- and trans-isomers of the β-chlorocrotonic acids. The largest difference in the rates (12.5 times) is observed with dilute solutions. On increasing the alcohol concentration this difference falls to 1.5 times.

In pure ethyl and methyl alcohols partial substitution of the chlorine for the alkoxy ion takes place, with both isomers the reaction product being the same β-alkoxy acid.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 2

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИИ ПОЛИМЕРОВ

II. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ

Д. Д. Чегодаев и Н. А. Бугоркова

Существует мнение, что кристаллизация полимеров при испарении растворителя из растворов полимера протекает в облегченных условиях и приводит к образованию очень высокой степени кристалличности. В этом смысле кристаллизация при испарении растворителя считается равноценной кристаллизации при медленном охлаждении расплава [1]. Такое мнение не имело до сих пор экспериментального подтверждения и при проверке экспериментом, как будет показано далее, оказалось ошибочным.

Процессы растворения кристаллических полимеров изучались Бьючем [2], Треси Холлом [3] и Келлером [4], процессы выпадения кристаллов при охлаждении разбавленного раствора полимера — Тиллом [5]. Кристаллизация полимеров в процессе образования пленки при испарении растворителя еще не была изучена.

Экспериментальная часть

Проведение экспериментов было значительно облегчено использованием фторлона — растворимого кристаллического фторсодержащего сополимера (фторопласта), имевшего средний молекулярный вес от 60000 до 120000 (относительная вязкость 1%-ного раствора в ацетоне при 20° С — от 2,1 до 3,0). Метод изготовления фторлона обеспечивал получение постоянного состава сополимера*, который имел температуру плавления кристаллитов в интервале 130—150°. Кроме того, в работе были использованы и другие кристаллические полимеры: политрифторхлорэтилен (фторопласт-3) в виде спиртовой суспензии, политетрафторэтилен (фторопласт-4) в виде пленки и полиэтилены, полученные при высоком и низком давлениях.

Фторлон растворяется при 20° в кетонах и при 50° С — в сложных эфирах. Ароматические углеводороды могут служить разбавителями растворов, в спиртах и алифатических углеводородах фторлон нерастворим. Если приготовить раствор фторлона в кетонах или в смесях растворителей с большим содержанием кетонов, то получение многослойных пленок оказывается невозможным вследствие сильного набухания высохшей пленки во втором слое раствора, вызывающего сморщивание пленки и отставание ее от подложки. Для устранения такого набухания были подобраны смеси растворителей с разбавителями (например: метилэтилкетона 30%, циклогексанона 15%, амилацетата 45% и толуола 10%, или: ацетона 15%, циклогексанона 10%, этилацетата 30%, амилацетата 30% и целлозольва 15%), которые не вызывали столь сильного набухания предыдущего слоя и дали возможность получить многослойные пленки толщиной 100 μ.

Растворы фторлона в указанных смесях растворителей могут сохраняться до 3—4 месяцев без существенного увеличения вязкости или структурирования. Многослойные пленки получались на подложке из алюминиевой фольги, которая затем для освобождения пленки растворялась в 15%-ном растворе щелочи. Режимы сушки пленок и результаты испытания их механических свойств и набухания в парах ацетона приведены в таблице.

Скорость набухания пленок в парах ацетона в начальный период измерялась по привесу на кварцевых весах при 20±0,2° С, результаты приведены на рис. 1.

---

* Синтез фторлона разработан в лаборатории НИИПП под руководством Л. В. Черешкевича и С. Г. Малкевич.

об- цов	Температура сушки, °С	Термообработка всего покрытия		Охлаждение после термообработки	Предел прочн. при растяж., кг/см²	Относит. удлинение, %
		темпер., °С	продолж., часы			
1	25	Нет		На воздухе	210	60—600
2	50	То же		То же	260	20—590
3	50—100	» »		» »	230	0—585
4	50—100	150	1	Закалка в воде	270	500
5	50—100	150	1	Охлажд. на воздухе	—	—
6	50—100	150	1	Медл. охлажд. вместе с термостатом	350	350

образцов	Набухание в парах ацетона при 25°, %				Впитывание азотной кислоты при 20° в течение 1 месяца, %
	часы				
	2	5	20	48	
1	7,0	51,0	Разрушилась		7,53
2	8,0	34,0	71,0	70,0	7,15
3	6,7	7,6	9,5	10,0	2,72
4	10,4	50,0	70,0	—	1,9
6	4,9	5,5	7,0	6,5	1,36

В ацетоне пленки набухают, что даже при небольшом поглощении етона сразу же сказывается на увеличении размеров образца и падении механической прочности. Наоборот, впитывание пленками даже значиьного количества (до 7,5%) жидкости, ачивающей пленку, но не растворяюй ее, не вызывает ни увеличения размев, ни изменения механических свойств енки. По впитыванию такой жидко- можно с достаточной достоверностью дить о пористости пленки. Впитывание растворяющейся в пленке жидкости зывается действием капиллярных сил; кое испытание в какой-то мере аналоно определению пористости по вдавлинию ртути, которое в случае пленок рлона пока неприменимо, так как еще существует приборов, работающих при ебующихся здесь высоких давлениях . В качестве нерастворяющей, но смазающей жидкости оказалось возможм применить азотную кислоту, так как а не разрушает фторлона. Определение итывания производилось по привесу разцов после погружения на 1 месяц в отную кислоту при 20°, соответствуюе показатели приведены в таблице.

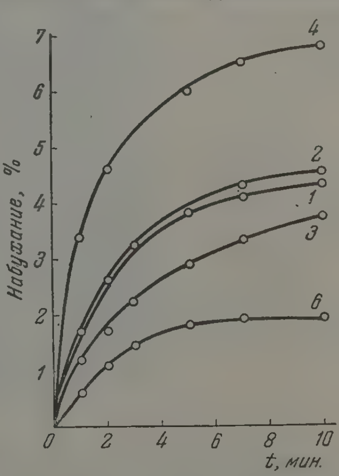


Рис. 1. Скорость набухания в парах ацетона. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

С пленок, полученных при различных жимах сушки и термообработки (образцы 2, 3 и 6, таблица), были пониены рентгенограммы.

Для электронно-микроскопического исследования пленки фторлона ивались из раствора в амилацетате при 70° на поверхность воды и су-

шились в атмосфере паров амилацетата в течение нескольких часов. Д сравнения были отлиты пленки из полиэтилена, полученного при вы ком давлении, и полиэтилена, полученного при низком давлении. пленки отливались из горячего (90°) раствора в ксилоле на поверхнс воды. Полученные таким образом пленки полиэтилена и фторлона фо графировались в электронном микроскопе, снимки показаны на рис 3 и 4.

Снимок полиэтилена, полученного при высоком давлении (рис. аналогичен опубликованным ранее, в частности, Редингом и Брауном Снимок полиэтилена, получ ного при низком давлен (рис. 3), показывает более р кую картину, что непосред венно связано с большей с собностью такого полиэтил к кристаллизации, вследст меньшего количества разве лений цепи. Снимок фторлс (рис. 4) отличается иным рас ложением темных и светл участков снимка, при сохра нии общего характера картин

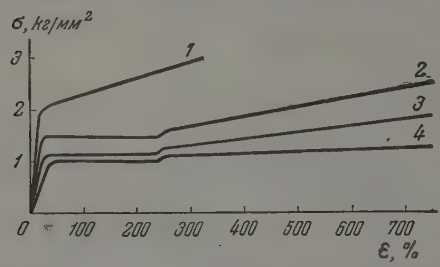


Рис. 5. Кривые растяжения фторопласта-4. Степень кристалличности около 60%: *1*—20; *2*—40; *3*—60 и *4*—80° С

Кроме получения конечн результатов испытания меха ческой прочности пленок фторлона, показанных в таблице, были записа кривые растяжения этих пленок при различных температурах. Для запи этих кривых была использована разрывная машина РММ-30 с самопиш щим приспособлением, к которой было изготовлено термостатирующ приспособление в виде стакана с рубашкой, в которую непрерывно под валась подогретая вода из ультратермостата Хеплера. В стакан вставл лась система зажимов для закрепления образцов в виде полоски плен толщиной 0,1 *мм* и шириной 10 *мм*. Рабочая часть образцов имела дли 25 *мм*, конструкция зажимов обеспечивала отсутствие выползания заж тых частей образцов из зажимов.

Испытанные пленки фторлона получались по режимам, указанн в таблице. Кроме фторлона были испытаны пленки фторопласта-4 (пол тетрафторэтилена), полученные срезанием ленты с болванки полиме и фторопласта-3 (политрифторхлорэтилена), полученные последовате ным нанесением на алюминиевую фольгу и сплавлением 10 слоев сусп зии полимера, после чего фольга растворялась [8].

Кривые, показанные на рис. 5—9, получены усреднением большо числа реальных кривых, записанных самопишущим приспособлени машины РММ-30. Расхождения между реальными кривыми были незн чительными. Кривые снимались при 20, 40, 60 и 80° С.

Обсуждение результатов

Если, как это показали Бьюч [2] и Треси Холл [3], температура пл вления кристаллитов набухших полимеров снижается с ростом содержан в них растворителя, то и, наоборот, при высыхании раствора полиме в тот момент, когда установится соответствие между остаточным содерж нием растворителя и температурой сушки, начнется образование кр сталлитов. Условия кристаллизации в присутствии большого количест растворителя весьма облегчены, что должно привести к быстрому обр зованию очень крупных кристаллитов. Рост кристаллитов прекращает тогда, когда участки молекул между кристаллитами окажутся натянут ми, и между силами кристаллизации и натяжением межкристаллитн участков молекул установится равновесие. При дальнейшем высыхан

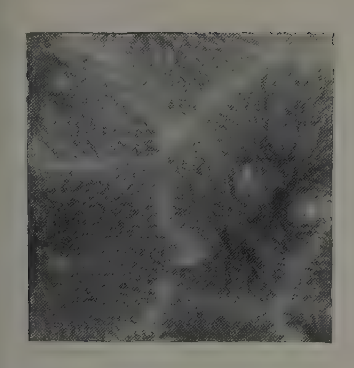


Рис. 2. Полиэтилен высокого давления. Увеличение в 5600

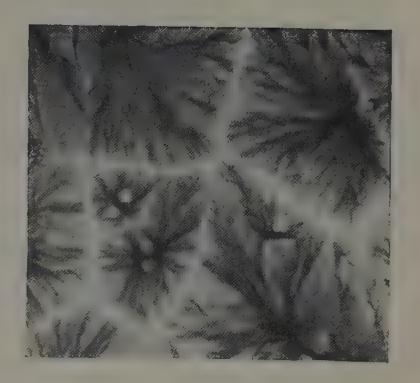


Рис. 3. Полиэтилен низкого давления. Увеличение в 5600

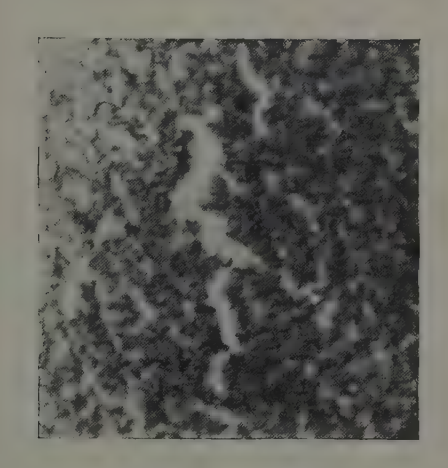


Рис. 4. Фторлон. Увеличение в 14 000

количество растворителя оказывается уже недостаточным для облегчения кристаллизации при неизменной температуре, и поэтому степень кристалличности пленок, высушенных при относительно низкой температуре, должна быть небольшой.

Как показал Келлер [4] на примере полиэтилентерефталата, набухают и растворяются в первую очередь аморфные участки кристаллического полимера. Поэтому по скорости и величине набухания полимера в растворителе можно судить об общем количестве аморфных участков или о степени кристалличности образца.

С другой стороны, по впитыванию в образец полимера жидкости, не растворяющей и не взаимодействующей с полимером, можно судить как о количестве, так и о состоянии аморфных участков, т. е. о степени их рыхлости.

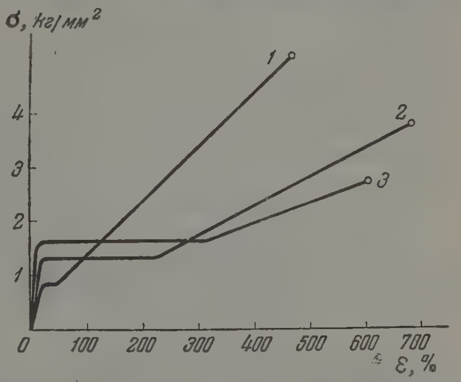


Рис. 6. Кривые растяжения фторопласта-4 различной кристалличности при 40°: *1* — закаленный образец; *2* — более медленно охлажденный образец; *3* — очень медленно охлажденный образец

Если рассмотреть с этой точки зрения результаты испытаний пленок, не подвергавшихся прогреву (образцы 1, 2 и 3, таблица и рис. 1), и сравнить их с результатами испытания закаленной пленки (образец 4, таблица и рис. 1), то станет очевидной реальность изложенных выше представлений.

Действительно, образцы 1 и 2 по набуханию в парах ацетона приближаются к закаленной пленке (образец 4), имеющей, заведомо, низкую степень кристалличности. Содержание аморфных участков в образцах 1 и 2 высокое, т. е. степень кристалличности их мала; кроме того, аморфные участки в них наиболее рыхлы, о чем говорит большое впитывание азотной кислоты. Если сушку вести вначале при 50° (30 мин.), а затем, еще до полного высыхания, нагреть пленку до 100° (образец 3), то межкристаллитные участки молекул могут дополнительно кристаллизоваться с образованием многочисленных, но более мелких кристаллитов. Степень кристалличности при этом повышается, чему соответствует уменьшение скорости и величины набухания в парах ацетона. Рыхлость аморфных участков при этом также уменьшается, что вызывает уменьшение впитывания азотной кислоты.

Если же пленку фторлона после высушивания прогреть до 150°, т. е. расплавить образовавшиеся при сушке кристаллиты, то при этом снимутся все напряжения, существовавшие в аморфных участках. При остывании такой пленки уже не могут образоваться крупные кристаллиты, а в аморфных участках не может возникнуть большая напряженность или рыхлость. Пленка фторлона при 150° становится очень мягкой, но не течет, т. е. при плавлении кристаллитов не образуется жидкого расплава полимера. Поэтому нельзя считать, что в момент расплавления кристаллитов возникает полная беспорядочность в расположении молекул. Несомненно, в тех местах, где были расположены кристаллиты, сохраняется в значительной степени упорядоченность расположения молекул даже и при отсутствии кристаллической структуры.

Если пленку фторлона после плавления охладить быстро (закалить), то степень кристалличности будет очень малой, кристаллиты образуются только в тех местах, где они находились до плавления. Средние размеры кристаллитов могут быть относительно крупными. Содержание аморфных

участков должно быть очень большим, что подтверждается максимальной скоростью и величиной набухания в парах ацетона (образец 4, таблица и рис. 1), но аморфные участки не могут быть рыхлыми — этому соответствует малое впитывание азотной кислоты.

При медленном охлаждении пленки образуется очень много центров кристаллизации, степень кристалличности наиболее высока при очень малых средних размерах кристаллитов, которые не могут вырасти до более крупных размеров из-за помехи от растущих по соседству других кристаллитов. Аморфные участки при этом должны быть наиболее плотными и ненапряженными. Данные таблицы и рис. 1 полностью это подтверждают. Как набухание в парах ацетона, так и впитывание азотной кислоты минимальны.

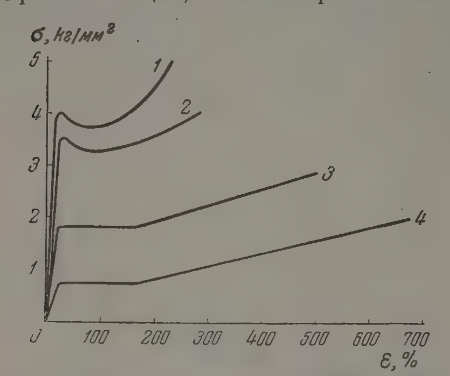


Рис. 7. Кривые растяжения фторопласта-3. Степень кристалличности около 30%: *1*—20; *2*—40; *3*—60 и *4*—80° С

Результаты механических испытаний не противоречат всему изложенному. Наличие напряжений в аморфных участках образцов 1, 2 и 3, т. е. пленок, не подвергавшихся прогреву до температуры плавления кристаллитов, подтверждается тем, что в большинстве случаев разрыв наступает преждевременно, при удлинении менее 20%. Отсутствие напряжений после прогрева подтверждается полным отсутствием случаев преждевременного разрыва.

Рентгенографические исследования пленок показали реальность изложенных выше представлений. На рентгенограмме образца 2 (таблица)

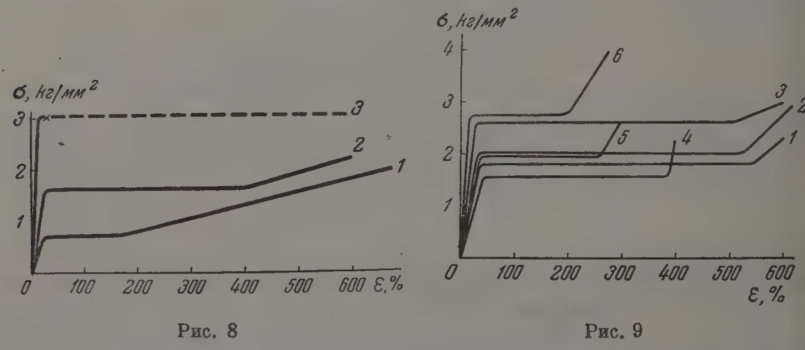


Рис. 8. Кривые растяжения фторопласта-3 при 80° С: *1* — закаленный образец; *2* — образец, охлажденный на воздухе; *3* — медленно охлажденный образец, разрыв произошел в точке, отмеченной крестиком

Рис. 9. Кривые растяжения фторлона. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице

кольца имеют малую интенсивность и очень четкие границы, что соответствует малой степени кристалличности и крупным размерам кристаллитов. Появлению большого числа мелких кристаллитов и повышению в связи с этим степени кристалличности в образце 3 соответствует на рентгенограмме повышение интенсивности колец, расширение их и размывание границ. После плавления кристаллитов (образец 6) кольца еще более расширяются, интенсивность их становится наибольшей, что соответству-

чень малым размерам кристаллитов и максимальной степени кристалности.

Дальнейшее подтверждение изложенных представлений о ходе кристалации в процессе пленкообразования при испарении растворителей кно видеть в той своеобразной картине, которая обнаруживается при ктронно-микроскопическом исследовании тончайших пленок полимеров с. 2, 3 и 4). Снимки пленок полиэтилена, полученного при высоком давии, подобные рис. 2, были опубликованы ранее многими исследовати, например, Редингом и Брауном [7], которые считали наблюдаемое кение неполностью развившимся сферолитом. Это мнение было значиьно поколеблено работой В. А. Каргина и Т. А. Корецкой [9], которые вергали такие пленки облучению электронами, полностью аморфизиавшему их, что, однако, совершенно не изменяло картины, наблюдавйся в электронном микроскопе.

Несомненно, что наблюдаемые здесь сферолитоподобные образования никают в результате кристаллизации полимера. Условия пленкообования здесь иные, чем при высыхании пленки на твердой подложке. и наличии легкоподвижной подложки (воды) единственным фактором, аничивающим рост отдельных кристаллитов, является только взаимная епутанность цепей полимера, препятствующая разрыву пленки. Помy вокруг каждого растущего кристаллита возникает зона напряже, что выражается в образовании на пленке морщин и утолщений. На ктронно-микроскопическом снимке наличие темных и светлых участков ывается не столько различием в плотности кристаллических и аморф частей полимера, сколько различием в толщине пленки. Естественно, облучение электронами не может изменить толщины пленки, поэтому А. Каргин и Т. А. Корецкая [9] не могли обнаружить изменений после учения. В утолщениях пленки, исходящих из концов центрального более крупного кристаллита, молекулы полимера вследствие натяже в значительной степени ориентированы. Это облегчает их дальнейшую сталлизацию, например, при досушке при 100° образца фторлона 3 блица).

Различие между снимками рис. 2 и 3, с одной стороны, и рис. 4,— с дру, обусловлено, по-видимому, различием в кристаллической структуре иэтилена и фторлона. Однако ход кристаллизации у этих полимеров ринципе, по-видимому, одинаков. Это позволяет сделать вывод о сущеенном отличии процесса образования сферолитов в полимерах в сравне с кристаллизацией минералов в виде сферолитов. При образовании ельного крупного кристаллита вокруг него возникает сферическая а натяжений, приводящая к ориентации большого числа участков моул по радиусам сферы, что облегчает кристаллизацию этих участков бразование в результате сравнительно крупного шарообразного участполимера с правильной ориентацией отдельных мелких кристаллитов радиусам шара. Образование этих мелких кристаллитов может, в свою редь, вызывать ориентацию молекул в соседних слоях полимера, что водит к росту сферолита.

Между отдельными мелкими кристаллитами находятся аморфные стки полимера, в которых молекулы не могут кристаллизоваться едствие их запутанности. Следовательно, сферолиты в полимерах сутвенно отличаются от настоящих сферолитов в минералах отсутствием рерывной кристаллической структуры и относительно низкой степенью сталличности.

Кривые растяжения кристаллических полимеров, показанные на . 5—9, дают некоторые дополнительные данные для характеристики сталлического состояния полимеров. Как известно, при растяжении обцов кристаллических полимеров на их рабочей части образуется «шейка», орая считается одним из основных характерных признаков кристалликих полимеров. Однако при определенных условиях и на образцах

аморфных полимеров можно наблюдать образование перетяжки, внеш похожей на шейку. Поэтому наиболее характерным для кристаллическ полимеров следует считать не факт образования шейки, а наличие ярк выраженного горизонтального участка на кривой растяжения.

В. А. Каргин и Т. И. Соголова [10] показали, что «высота площадк т. е. напряжение рекристаллизации, на кривых растяжения растет вме с ростом степени кристалличности. Серии кривых, приведенные на рис. 5 9, позволяют сделать, кроме этого, некоторые выводы о зависимости дл ны площадки от размеров кристаллитов.

На рис. 5 и 7 показаны серии кривых растяжения фторопласта-4 фторопласта-3, полученные при неизменной степени кристалличнос но при разных температурах. Высота площадки зависит от температуры чем выше температура, тем ниже расположена площадка. Интересно метить вырождение формы кривых у фторопласта-4 при 20°, а у фто пласта-3 — при 40° С и ниже. Это несомненно связано с фазовыми пе ходами у фторопласта-4 при 20° и у фторопласта-3 при 55° *. Длина пл щадки от температуры не зависит. Рис. 6 и 8 показывают, что у фторопл тов-4 и -3 и высота и длина площадки зависят от степени кристалличност Верхняя кривая рис. 8, обрывающаяся в самом начале площадки, сви тельствует о хрупкости образца, вызванной возникновением микротр щин и напряжений при далеко зашедшей кристаллизации полимер Разрыв наступил в самом начале образования шейки, но по оставшим нерастянутыми частям образца можно приблизительно определить дли площадки, какой она была бы при отсутствии преждевременного разр ва. Эта длина площадки условно нанесена пунктиром.

Рис. 9 показывает серию кривых растяжения образцов фторлона, пол ченных по режимам, указанным в таблице. Эти кривые подтверждаю что высота площадки зависит от степени кристалличности. Однако дли площадки в этом случае явно не зависит от степени кристалличност Длина площадки больше там, где мы предполагали наличие крупн кристаллитов, и минимальна у образца 6, в котором могут содержать только очень мелкие кристаллиты.

Если кристаллизация протекает при охлаждении расплава, как у о разцов фторопласта-4 (рис. 6) и фторопласта-3 (рис. 8), то чем медленн идет охлаждение, тем более крупными могут стать кристаллиты, ч и вызывает повышение степени кристалличности. В случае же фторло размеры кристаллитов можно регулировать независимо от степени кри талличности.

Таким образом длина площадки зависит, по-видимому, только размеров кристаллитов, причем, вероятно, не от объема, а от некоторых л нейных размеров. Интересно сравнить с кривыми рис. 9 данные, опубл кованные Томасом и другими [12] для политетрафторэтилена. Томас о метил, что при длительном дополнительном прогреве образца степень е кристалличности возросла с 72 до 82%, при этом высота площадки поч не изменилась, а относительное удлинение возросло почти в два ра Если по данным Томаса построить кривые растяжения, то можно виде что длина площадки кривой возрастает более чем вдвое.

В этом случае небольшое повышение степени кристалличности при ло, по-видимому, к сращиванию между собою соседних кристаллитов, этого разделенных небольшим аморфным участком. При таком сращиван размеры кристаллитов увеличиваются в среднем несколько более чем вдв что хорошо соответствует такому же увеличению длины площадки. Э подтверждает представления о процессе кристаллизации политетрафто этилена после спекания, изложенные в первой статье [13].

---

* Температура стеклования аморфных участков фторопласта-3 определена И. Майгельдиновым по изменениям модуля упругости [11].

Авторы приносят благодарность Т. Н. Сарминской и Г. С. Рубинсон выполнение рентгенографических исследований и электронно-микроскоческих снимков.

Выводы

1. При пленкообразовании из растворов кристаллических полимеров ри низких температурах происходит кристаллизация, приводящая к разованию крупнокристаллической структуры, при которой аморфные астки находятся в напряженном состоянии и отличаются рыхлостью. кие пленки имеют малую степень кристалличности, низкие механичеие свойства, нестабильны, быстро и сильно набухают в растворителях обладают большой проницаемостью.

2. Прогрев при температуре плавления кристаллитов и медленное лаждение приводят к образованию в пленке мелкокристаллической руктуры с ненапряженными аморфными участками, повышению плотсти пленки, уменьшению набухания в растворителях и уменьшению оницаемости. Такая структура отличается также стабильностью.

3. Наиболее существенным отличием сферолитов, возникающих в исталлических полимерах, является отсутствие непрерывной кристалческой структуры и относительно низкая степень кристалличности еролитоподобные образования, наблюдаемые в электронном микроскотв пленках полимеров, полученных отливом из раствора, показывают столько наличие кристаллитов, сколько возникновение при кристалзации утолщений пленки и морщин.

4. По длине горизонтального участка кривых растяжения кристаллиских полимеров можно судить о средних размерах кристаллитов, а по менению формы кривой при понижении температуры — о температуре еклования аморфных участков полимера.

Институт полимеризационных пластмасс Ленинград

Поступила 20.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

Н. В. Михайлов и В. О. Клесман, Коллоидн. ж., 18, 456, 1956.
A. M. Bueche, J. Amer. Chem. Soc., 74, 65, 1952.
H. Tracy Hall, J. Amer. Chem. Soc., 74, 68, 1952.
A. Keller, J. Polymer Sci., 17, 291, 1955.
P. H. Till, J. Polymer Sci., 24, 301, 1957.
Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, Изд-во АН СССР, Москва, 1953, стр. 47 и 59.
F. P. Reding, A. Brown, Industr. and Engng. Chem., 46, 1962, 1954.
Д. Д. Чегодаев, Фторопласты, Госхимиздат, Ленинград, 1956, стр. 59.
В. А. Каргин и Т. А. Корецкая, Докл. АН СССР, 110, 1015, 1956.
В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 27, 1039, 1208, 1213, 1325, 1953.
Д. Д. Чегодаев, Фотопласты, Госхимиздат, Ленинград, 1956.
P. E. Thomas, J. F. Lontz, C. A. Sperati, J. L. McPherson, SPE Journal, 12, № 6, 89, 1956.
Д. Д. Чегодаев, Ж. физ. химии, 33, 96, 1958.

ON THE CRYSTALLINE STATE OF POLYMERS

II. THE CRYSTALLIZATION OF POLYM I RS FROM SOLUTION

D. D. Chegodaev and *N. A. Bugorkova* (*Leningrad*)

Summary

During the formation of films at low temperatures from crystalline polymer solus crystallization takes place leading to coarsely crystalline structures in which amorph- regions are in a state of strain and are distinguished by loose packing. Such films

have a low degree of crystallinity and poor mechanical properties; they are unsta well rapidly, and to a considerable extent, in solvents and are highly permeable.

Heat treatment of the crystallites at the melting point and their slow cooling to the formation of a finely crystalline structure of the films without strain in the amo ous regions; the film becomes denser and the swelling in solvents decreases, as does permeability. Also the structure is stable.

The most significant distinction of the spherulites appearing in the crystalline p mers is the absence of a continuous crystalline structure and the relatively low de of crystallinity. Spherulite-like structures observed in the electronic microscope on fi obtained from pouring of solutions disclose a thickening and wrinkling of the film ring the crystallization process rather than the presence of crystals.

From the length of the horizontal section of the elongation curves of the crystal polymers one may evaluate the mean sizes of the crystallites and from the change shape of the curve on lowering the temperature, of the vitrification temperature of amorphous regions of the polymer.

ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА ВОСПЛАМЕНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

III. ВОСПЛАМЕНЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНА С КИСЛОРОДОМ

Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий

В предыдущих статьях [1, 2] были изложены данные о влиянии озона на воспламенение *н*-бутана и бутилена.

Представляло интерес выяснить особенности первичного взаимодействия озона с циклическими углеводородами, проявляющиеся при их воспламенении.

Экспериментальная часть

Методика. Циклогексан очищался концентрированной серной кислотой, 10%-ной гидроокисью натрия, щелочным раствором перманганата калия, кислотным перманганатом. Затем промывался дважды дистиллированной водой, сушился над натрием и перегонялся на колонке.

Примененный циклогексан имел т. кип. 81° С и n_D^{20} 1,4260.

Методика получения озона и кислорода были такие же, как это описано в статье [1]. Исследование воспламенения смесей циклогексана с кислородом проводилось посредством впуска заранее приготовленной смеси в откачанный нагретый кварцевый сосуд диаметром 26,5 *мм*.

В опытах с добавками озона вводился циклогексан до нужного давления, а затем смесь O_2 с O_3. Озон вводился в смесь с таким расчетом, чтобы количество атомов кислорода оставалось постоянным и соответствовало принятому соотношению циклогексана к кислороду. Содержание озона в смеси варьировалось от 2,6 до 17,6%.

Схема установки приведена в статье [1]. Для проверки воспроизводимости результатов после опытов с добавками озона вновь проводились опыты по воспламенению циклогексана с кислородом. Воспроизводимость результатов была удовлетворительная.

Экспериментальные данные. Воспламенение циклогексана с кислородом. Так как задачей данной работы являлось изучение влияния озона на воспламенение циклогексана, как и в предыдущих случаях, мы ограничились одним составом смеси, содержащей 80% от стехиометрического количества кислорода.

На рис. 1 приведена зависимость критического давления воспламенения циклогексана от температуры. Для сопоставления приведены кривые для бутана и бутилена.

Как видно из рисунка, предел воспламенения циклогексана лежит ниже, чем у бутана и бутилена. Ход кривой аналогичен. Результаты расчета данных по уравнению

$$\lg \frac{P}{T} = \frac{A}{T} + B \qquad (1)$$

приведены на рис. 2 *.

Из угла наклона прямой $A = 2960$; $B = -4{,}68$. Приведенная на рис. 1 кривая рассчитана по уравнению (1) с этими значениями коэффициентов

* Так как $n = 2$, то следовало принимать величину P/T^2. Однако расхождения лежат в пределах точности определения основных величин.

A и B. Период индукции воспламенения лежит в пределах от 1,2 до 7,2 сек. в зависимости от давления и температуры.

Для вычисления энергии активации и порядка реакции применим уравнение

$$\tau P^n e^{-E/RT} \approx \text{const}. \quad (2)$$

На рис. 3 представлена зависимость $\lg\tau$ от $1/T$. Средний угловой коэффициент прямых дает $E = 43$ *ккал*. Из зависимости $\lg\tau$ от $\lg P$ при постоянных значениях температуры получаем $n = 2{,}21$. Подставляя $n = 2{,}2$ и $A = 2960$ в уравнение $A = \frac{E}{(n+1)R}\lg e$, получаем $E = 43{,}5$ *ккал*,

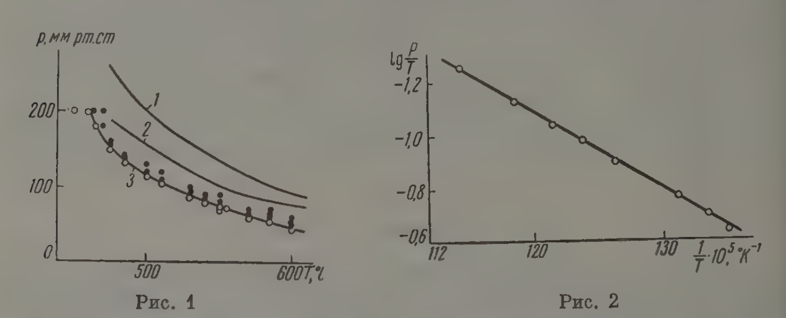


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость нижнего предела воспламенения от температуры: *1* — смесь бутан — кислород; *2* — смесь бутилен—кислород; *3* — смесь циклогексан — кислород; по оси ординат отложена величина суммарного давления в *мм* рт. ст.; по оси абсцисс — температура ° С; зачерненные кружки соответствуют воспламенению; светлые кружки — отсутствию воспламенения

Рис. 2. Зависимость $\lg(P/T)$ от $1/T$

что совпадает с приведенной выше величиной E, вычисленной из зависимости периода индукции от температуры. В табл. 1 приведены величины постоянной, вычисленные со значениями $n = 2{,}2$; $E = 43$ *ккал*, иллюстрирующие выполняемость уравнения (2).

Таблица 1

Расчет константы уравнения (2)

Давление смеси, *мм* рт. ст.	Температура, °K	Период индукции, секунды	const·10⁷	Давление смеси, *мм* рт. ст.	Температура, °K	Период индукции, секунды	const·10⁷
200	773	3,5	3,28	100	803	5,7	3,28
200	793	2,0	3,74	100	823	2,8	3,14
180	758	6,2	2,66	90	803	7,2	3,28
180	783	3,2	3,36	90	823	3,6	3,20
170	743	10,7	2,26	90	843	1,6	2,53
170	773	4,6	3,02	80	843	2,0	2,44
130	773	8,0	2,92	80	823	4,8	3,29
130	823	1,5	2,98	70	843	1,2	2,62
120	773	9,6	2,93	60	858	2,4	2,49
120	803	3,8	3,26				

Как видно из данных табл. 1, уравнение (2) выполняется.

Влияние озона на нижний предел и период индукции воспламенения циклогексана. На рис. 4

риведены графики нижнего предела воспламенения для различного со-ржания озона в смеси. Как показывает рисунок, добавление озона пони-ает температуру воспламенения.

На рис. 5 приведена зависимость предельного давления воспламенения содержания озона для одной температуры. Как показывает график, он сильно влияет на положение предельного давления.

На рис. 6 приведены зависимости $\lg(P/T)$ от $1/T$ для всех изученных есей, содержащих озон.

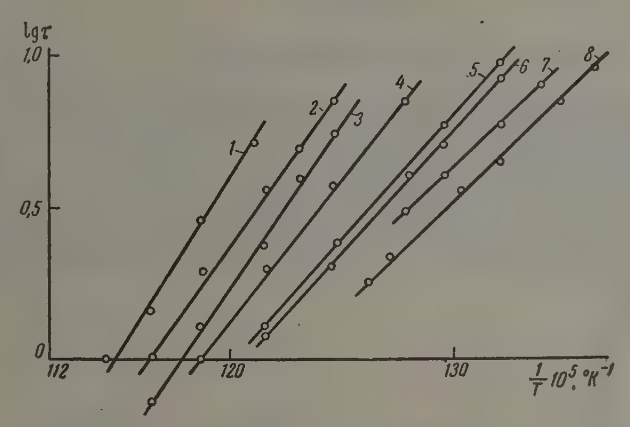


Рис. 3. Зависимость $\lg \tau$ от $1/T$: *1* — $P=75$; *2* — $P = 90$; *3* — $P = 100$; *4* — $P = 120$; *5* — $P = 140$; *6* — $P = 150$; *7* — $P =$ … $= 180$ и *8* — $P = 200$ *мм* рт. ст.

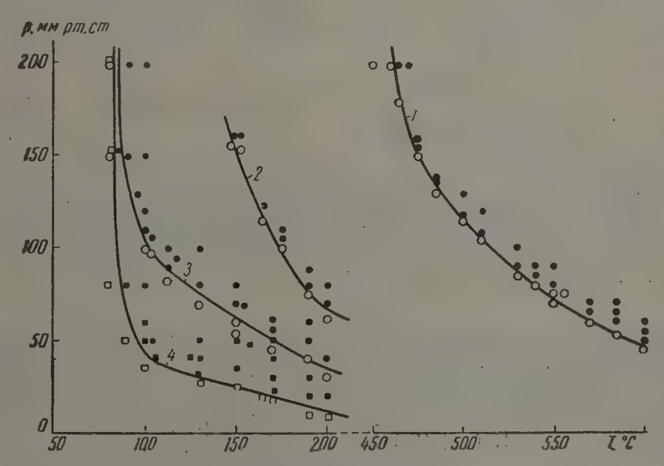


Рис. 4. Зависимость нижнего предела воспламенения от температуры: *1* — циклогексан — кислород; *2* — 4,4; *3* — 8,8; *4* — 13,2% O_3.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов уравнения (1) и энергии ктивации для смесей циклогексан—кислород — озон различного состава, ычисленные по уравнениям (1) и (2).

Озон влияет на критические условия воспламенения циклогексана риблизительно так же, как и бутана, но слабее, чем бутилена [1, 2].

Таблица 2

Процент озона в смеси	n	A	B	E, ккал
0	2,2	2960	—4,68	43,0
4,4	2,2	1785	—4,64	26,3
8,8	2,2	975	—3,16	14,3
13,2	2,2	625	—2,68	9,2

Обсуждение результатов

Нижний предел воспламенения циклогексана с кислородом лежит ниже, чем у бутана и бутилена. Так как кинетика взаимодействия циклогексана с кислородом, по-видимому, такая же, как в случае бутана, то это различие, очевидно, связано с большей теплотой горения циклогексана и, следовательно, большей скоростью тепловыделения (теплота сгорания моля C_6H_{12} 881,67 *ккал*; теплота сгорания моля бутана — 635,05 *ккал*). То, что относительное влияние озона на воспламенение циклогексана приблизительно

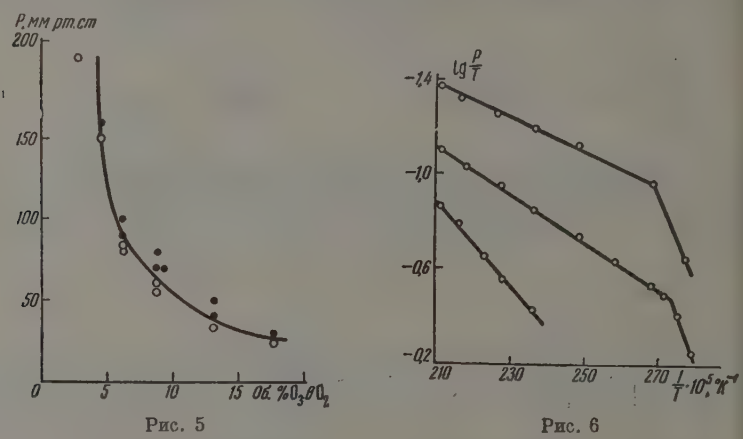


Рис. 5 Рис. 6

Рис. 5. Зависимость критического давления воспламенения от содержания озона в смеси при 150° С. Зачерненные кружки соответствуют воспламенению, светлые — отсутствию воспламенения

Рис. 6. Зависимость lg(P /T) от 1/T: *1* — 4,4; *2* — 8,8; *3* — 13,2% O_3

такое же, как и на воспламенение бутана, указывает на то, что первичное взаимодействие этих углеводородов с озоном имеет сходную природу.

Вероятные реакции озона с циклогексаном, по-видимому, следующие:

$$1.\quad O_3 + C_6H_{12} \begin{cases} \longrightarrow C_6\dot{H}_{11}O + H\dot{O}_2 \\ \longrightarrow C_6H_{11}OO + \dot{O}H, \end{cases}$$

$$2.\quad O + C_6H_{12} \longrightarrow C_6\dot{H}_{11} + \dot{O}H$$

Наблюдавшееся резкое увеличение критического давления воспламенения ниже 85° С, возможно, связано с тем, что ниже этой температуры распад озона и образование атомарного кислорода происходит уже сравнительно медленно. Расчет по нашим данным показывает, что скорость распада озона сильно возрастает, начиная примерно с 90° С. Таким образом, соответствие температур, при которой разложение озона сильно замедляется, с температурой, при которой происходит резкое увеличение критического

вления воспламенения циклогексана, указывает на то, что, по-видимому, реимущественное значение имеет реакция циклогексана с атомарным кслородом, образующимся при распаде озона. В работе Н. А. Клейме-ва, И. Н. Антоновой, Л. М. Маркевича и А. Б. Налбандяна [3] окисле-е метана в присутствии озона с заметной скоростью наблюдалось при мпературе порядка 100° С. По нашим данным медленное окисление бу-на в присутствии озона также начинает заметно идти около 100°.

Выводы

1. Исследованы критические условия воспламенения циклогексана кислородом в нагретом сосуде.

Озон понижает температуру и давление воспламенения циклогек-на на нижнем пределе и устраняет период индукции воспламенения.

2. Полученные данные соответствуют теории теплового воспламенения . Н. Семенова. Расчет показывает, что озон снижает эффективную энер-ю активации с 43 *ккал* до 9,2 *ккал* для смеси, содержащей 13,2% озона.

3. Действие озона на воспламенение циклогексана близко к его дей-вию на воспламенение бутана и слабее, чем на воспламенение бутилена.

Академия наук СССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
31.V.1957

ЛИТЕРАТУРА

С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий и Н. А. Славинская, Ж. физ. химии, 32, 2430, 1958.
Н. А. Славинская, С. А. Каменецкая и С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 33, 45, 1959.
Н. А. Клейменов, И. Н. Антонова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян, Ж. физ. химии, 30, 794, 1956.

THE EFFECT OF OZONE ON THE IGNITION OF HYDROCARBONS

III. THE IGNITION OF CYCLOHEXANE WITH OXYGEN

. *A. Slavinskaya*, *S. A. Kamenetskaya* and *S. Ya. Pshezhetskii* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the critical conditions for the ignition of cyclohexane with ygen in a heated vessel. Ozone lowers the ignition temperature and pressure of cyclo-xane at the lower limit and eliminates the induction period of ignition.

The data obtained are in conformity with Semenov's heat ignition theory. It has en shown by calculation that ozone lowers the effective activation energy from 43 *kcal* 9.2 *kcal* for mixtures containing 13.2% ozone.

The effect of ozone on the ignition of cyclohexane is close to that on the ignition of tane and weaker than on the ignition of butylene.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

О СВОЙСТВАХ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ АЗЕОТРОПНЫХ СМЕСЕ ОБРАЗОВАННЫХ КОМПОНЕНТАМИ С ОГРАНИЧЕННОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТЬЮ. II

В. Б. Коган и Т. С. Толстова

В работе [1] было показано, что трехкомпонентные азеотропные сме образованные веществами с ограниченной взаимной растворимостью, сравнению с бинарными азеотропами, должны иметь большее относите ное содержание тех компонентов, которые хуже растворимы друг в дру

При рассмотрении помещенных в [2] данных о свойствах бинарны тройных азеотропных смесей, одним из компонентов которых являет вода, были обнаружены 10 систем, не подчиняющихся указанной зако мерности. Это привело к заключению об ошибочности данных о свойств азеотропных смесей в указанных системах.

Для проверки этого в настоящей работе было предпринято эксперим тальное определение данных о свойствах азеотропных смесей в систем пропиловый спирт — вода — трихлорэтилен; аллиловый спирт — вода гексан; изопропиловый спирт — вода — нитрометан и гексиловый спирт вода — бензол.

Опыты проводились на колонке с эффективностью, равной 45 теорети ским тарелкам (по смеси дихлорэтан — бензол) с веществами, предва тельно очищенными на этой же колонке. Физические константы при нявшихся веществ приводятся в табл. 1.

Таблица

Физико-химические константы применявшихся веществ

Вещество	Т-ра кип., °С		d_4^{20}		n_D^{20}	
	Литературный [3]	Экспериментальный	Литературный [3]	Экспериментальный	Литературный [3]	Экспе мента ный
Трихлорэтилен	86,7	86,6	1,466	1,466	1,4777	1,47
Пропиловый спирт	97,8	97,8	0,804	0,8036	1,3854	1,38
Аллиловый спирт	96,6	96,6	0,854	0,854	1,4135	1,41
Гексан	68,85	68,8	0,659	0,658	1,3754	1,37
Нитрометан	101,2	100,9	1,138	1,137	1,3818	1,38
Изопропиловый спирт	82,5	82,5	0,789	0,790	1,3776	1,37
Гексиловый спирт	157	158	0,820	0,820	1,4183	1,41
Бензол	80,2	80,15	0,879	0,880	1,5012	1,50

Пробы гомогенных азеотропов отбирались в виде жидкости, а гете азеотропов из паровой фазы, во избежание погрешностей, связанных с р слаиванием. Пробы отбирались в колбочки с гомогенизирующим веще вом, в качестве которого использовался предварительно обезвожен пиридин. Содержание спирта определялось по методу, основанному на взаимодействии с фталевым ангидридом и последующем титровании бытка фталевой кислоты раствором NaOH [4]. Вода анализировалась волю метрически с помощью гидрида кальция. Содержание третьего компон та определялось по разности.

В бинарных системах вода—пропиловый спирт, трихлорэтилен—про- пиловый спирт, аллиловый спирт — гексан вызывали сомнение данные составах азеотропов, в связи с чем было произведено их эксперимен- льное определение. Состав бинарных азеотропов в системах пропанол— да и пропанол — трихлорэтилен определялся по показателю преломле- ия, измерявшемуся на рефрактометре ИРФ-22.

Состав азеотропа гексан — аллиловый спирт определялся с помощью ализа на содержание спирта по указанному выше методу. Составы азео- опов находились как среднее из 3—5 определений, которые расходились жду собой на величину, не превышающую погрешность анализов е более 0,5%).

Полученные данные о свойствах бинарных и трехкомпонентных азео- опных смесей приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Данные о составах азеотропов

Наименование системы			Состав тройного азеотропа, вес. %						Содержание А в бинарном азеотропе, вес %			
			по [2]			Наши данные			по [2]		по нашим данным	
А	Б	В	А	Б	В	А	Б	В	БА	ВА	БА	ВА
Іропанол	Вода	Трихлор- этилен-	12	7	81	8,1	7,1	84,8	28,3	17	28,3	17,1
ллиловый спирт	»	Гексан	5	5	90	5,1	8,5	86,4	72,3	4,5	—	12,5
зопропи- вый спирт	»	Нитрометан	62	6	32	51,5	11,7	36,8	87,9	69	—	—
ксиловый спирт	»	Бензол	7,5	1,3	91,2	Тройного азео- тропа не дает						

Температуры кипения всех исследованных азеотропных смесей хорошо гласуются с данными, приведенными в [2]. Результаты наших опреде- ний показывают ошибочность данных о составах всех тройных и бинар- го азеотропа гексан — аллиловый спирт.

В системе гексиловый спирт— вода — бензол тройной азеотроп вообще образуется. К этому выводу приводит отсутствие спирта в пробе, а так- точное совпадение ее температуры кипения с температурой кипения нарного гетероазеотропа бензол — вода.

Таблица 3

Относительное содержание компонентов в тройных и бинарных азеотропах

Компоненты			Состав тройного азеотропа, мол. %			Содержание А в бинарных азеотропах, мол. %		$\left(\frac{X_А}{X_Б}\right)_{гр}$	$\left(\frac{X_А}{X_Б}\right)_{бин}$	$\left(\frac{X_А}{X_В}\right)_{гр}$	$\left(\frac{X_А}{X_В}\right)_{бин}$
А	Б	В	А	Б	В	$x_{БА}$	$x_{ВА}$				
Іропанол	Вода	Трихлор- этилен	11,4	33,7	54,8	43	67	0,339	0,759	0,208	1,857
ллиловый спирт	»	Гексан	10,2	19,7	70,1	—	79,1	0,517	0,828	0,144	0,223
зопропи- вый спирт	»	Нитрометан	40,2	30,8	30	—	—	1,308	2,17	1,343	2,25

Для проверки соответствия полученных нами данных изложенной вы закономерности в табл. 3 приводится сопоставление относительного соде жания компонентов в бинарных и тройных азеотропах.

Из табл. 3 видно, что во всех исследованных системах относительн содержание компонентов, обладающих ограниченной взаимной раст римостью, в тройных азеотропах больше, чем в бинарных.

Таким образом полученные данные подтверждают установленную р нее закономерность о свойствах тройных азеотропных смесей и показыва возможность ее использования для проверки экспериментальных данны

Выводы

1. Экспериментально определены температуры кипения и соста азеотропных смесей пропанол — вода, пропанол — трихлорэтилен, а лиловый спирт — гексан, пропанол — вода — трихлорэтилен, аллил вый спирт — вода — гексан и изопропанол — вода — нитрометан.

2. Подтверждено сделанное ранее, на основании теоретических сообр жений, заключение об ошибочности данных о свойствах тройных аз тропных смесей в исследованных системах.

3. Подтверждена возможность применения установленной ранее з кономерности [1], характеризующей связь между составами бинарн и тройных азеотропов, для проверки экспериментальных данных.

Государственный институт
прикладной химии
Ленинград

Поступила
25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Коган, Ж. физ. химии, 29, 1470, 1955.
2. Л. Хорсли. Таблицы азеотропных смесей. ИИЛ, 1951.
3. Справочник химика, т. 2, Госхимиздат, 1951.
4. P. Elving, Analyt. Chem., 19, 1006, 1947.

PROPERTIES OF TRICOMPONENT AZEOTROPIC MIXTURES OF COMPONENT WITH LIMITED MUTUAL SOLUBILITY

***Y. B. Kogan* and *T. S. Tolstova* (*Leningrad*)**

Summary

An experimental determination has been made of the boiling temperatures and co positions of the azeotropes: *n*-propyl alcohol—water, *n*-propyl alcohol—trichloroethyle allyl alcohol — hexane, *n*-propyl alcohol — water — trichloroethylene, allyl alcoho water — hexane and isopropyl alcohol — water — nitromethane.

It has been found that no ternary azeotrope forms in the system hexyl alcoho water — benzene.

A comparison of the compositions found for all ternary azeotropes and the bin azeotrope allyl alcohol — hexane with previously published data confirms the earl assumption as to the erroneousness of the latter.

In conformity with the previously established relation the relative content of co ponents with mutual solubility is higher in the ternary than in the corresponding bin mixtures.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 2

О ФОРМЕ ИЗОТЕРМ РАССЛАИВАНИЯ ТРОЙНОГО РАСТВОРА ТРИЭТИЛАМИН — ФЕНОЛ — ВОДА для 15 и 35° С

А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин

Одним из авторов настоящей статьи было показано [1, 2], что между рмой изотерм растворимости тройных систем и величинами фазовых фектов, характеризующими влияние изменения состава раствора по дам на химические потенциалы компонентов, существует однозначная язь. Величины фазовых эффектов могут быть оценены при помощи данх о парциальных давлениях компонентов, полученных для растворов, чки составов которых расположены на продолжении нод [3]. Поэтому нные о парциальных давлениях компонентов позволяют проконтроливать форму изотерм растворимости, установленную путем изучения соавов сосуществующих фаз. Сказанное справедливо как для тройных стем типа: твердая фаза — раствор, так и для тройных систем типа: аствор—раствор.

Согласно литературным источникам возможны случаи, когда изотерма асслаивания имеет S-образные участки. Френсиз, комментируя данные растворимостях для тройных расслаивающихся растворов, приведенные справочнике Сейдела [4], высказал предположение о том, что существоание таких участков обусловлено загрязнениями.

Целью настоящей работы явилось исследование формы бинодали сиемы триэтиламин — фенол — вода при 15 и 35° С. Согласно данным еербурга [5] ветви бинодали указанной системы имеют S-образную фору. В работе был использован вышеизложенный метод контроля формы зотермы расслаивания.

Экспериментальная часть

Реактивы. Триэтиламин марки «чистый» дважды разгонялся на ректифиационной колонке эффективностью 18 теоретических тарелок. Полученный препарат мел т. кип. 89,45°, d_4^{20} 0,7276 и n_D^{20} 1,4010.

Фенол марки «чистый» трижды перегонялся с дефлегматором. Очищенный таким бразом препарат плавился при 40,75° С.

Анализ. Концентрация триэтиламина в растворе определялась титрованием рной кислотой в присутствии метилрота в качестве индикатора. После этого содерание фенола в пробе устанавливалось по Коппешаару [6].

Разбавление проб для анализа производилось по весу.

Определение составов сосуществующих жидких фаз. пыты по определению составов слоев проводились в круглодонной колбе, снабженой мешалкой и ртутным затвором. Термостатирование осуществлялось с точностью -0,02° С. Пробы для анализа отбирались после часового перемешивания и последуюего отстаивания смеси в течение 1—16 час. Относительная ошибка определения не ревышала для $(C_2H_5)_3N$ —0,3%, а для C_6H_5OH —0,3—0,8%.

Определение парциальных давлений компонентов. етодика определения парциальных давлений компонентов, изложенная ранее [7], сновывалась на увлечении паров раствора воздухом. Увлеченные пары попадали ервоначально в ловушку, где они вымораживались, а затем в две U-образные трубки, ервая из которых была заполнена пористой массой, пропитанной раствором серной ислоты, а вторая — хлористым кальцием и пятиокисью фосфора.

Содержание фенола и триэтиламина в конденсате, собранном в ловушке, опреелялось титрованием. Количество триэтиламина, задержанного в U-образных трубах, устанавливалось путем взвешивания их до и после опыта. Масса воды в паре

Таблица

Составы сосуществующих жидких фаз системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 15

№ нод и обозначения точек	Составы растворов мол. %					
	первая фаза			вторая фаза		
	$x^{(1)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(1)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(1)}_{H_2O}\cdot 100$	$x^{(2)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(2)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(2)}_{H_2O}\cdot 100$
1	—	1,60	98,4	—	34,2	65,8
2	0,03	1,07	98,9	6,60	55,5	37,9
3	0,04	0,96	99,0	7,60	55,6	35,8
4	0,12	0,68	99,2	12,2	58,6	29,2
5	0,15	0,65	99,2	13,0	58,0	29,0
6	0,28	0,62	99,1	14,6	56,2	29,2
7	0,35	0,65	99,0	15,3	55,6	29,1
8	0,50	0,70	98,8	18,0	53,0	29,0
9	0,77	0,83	98,4	22,3	48,0	29,7
10	1,15	0,85	98,0	34,4	35,2	30,4
11	1,29	0,71	98,0	38,8	28,5	32,7
12	1,40	0,70	97,9	40,8	24,3	34,9
13	1,46	0,64	97,9	42,1	20,5	37,4
14	1,55	0,55	97,9	42,4	17,0	40,6
15	1,82	0,38	97,8	42,6	9,50	47,9
16	2,25	0,35	97,4	38,2	6,00	55,8
17	3,10	0,30	96,6	28,6	2,80	68,6
18	3,23	0,37	96,4	26,1	2,50	71,4
19	3,38	0,32	96,3	22,2	2,00	75,8
20	3,86	0,34	95,8	16,5	1,40	82,1
21	5,28	0,42	94,3	16,0	1,30	82,7
22	6,24	0,46	93,3	13,8	1,00	85,2
23	7,00	0,50	92,5	10,7	0,80	88,5
А				19,9	51,3	28,8
Б				22,6	48,9	28,5
В				27,6	42,5	29,9
Г				33,4	36,8	29,8
Д				37,1	30,5	32,4
Е				39,6	27,5	32,9
Ж				42,5	19,6	37,9
З				43,1	16,7	40,2
И				43,4	12,5	44,1
К				39,8	7,10	53,1
Л				37,3	5,60	57,1

Таблица 2

Составы сосуществующих жидких фаз системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 35°

№ нод и обозначения точек	Составы растворов, мол. %					
	первая фаза			вторая фаза		
	$x^{(1)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(1)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(1)}_{H_2O}\cdot 100$	$x^{(2)}_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x^{(2)}_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x^{(2)}_{H_2O}\cdot 100$
1	—	2,00	98,0	—	29,2	70,8
2	0,06	0,64	99,3	9,50	54,7	35,8
3	0,30	0,80	98,9	16,7	54,6	28,7
4	0,50	0,70	98,8	24,0	49,1	26,9
5	0,70	0,60	98,7	35,5	36,8	27,7
6	0,80	0,50	98,7	43,3	24,7	32,0
7	0,90	0,30	98,8	51,5	15,7	32,8
8	0,90	0,20	98,9	64,2	6,00	29,8
9	0,80	—	99,2	75,4	—	24,6
А				44,9	22,9	32,2
Б				47,4	20,1	32,5
В				53,8	13,8	32,4
Г				58,4	9,40	32,2
Д				69,3	3,00	27,7
Е				71,8	1,50	26,7

ычислялась по разности между привесом всех улавливателей и суммарным весом иэтиламина и фенола.

Полнота насыщения воздуха парами исследуемых растворов была проверена едварительными опытами.

Во всех случаях значения парциальных давлений воспроизводились со следуюей относительной точностью:

а) 15° С для H_2O — 2%, для $(C_2H_5)_3N$ — 0,5% и для C_6H_5OH — 10 — 30%;
б) 35° С для H_2O — 1%, для $(C_2H_5)_3N$ — 0,3% и для C_6H_5OH — 5 — 10%.

Экспериментальные данные. Результаты исследования равновесия жидкость — жидкость для системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH—$_2O$ при 15 и 35° С приведены в табл. 1 и 2.

Путем графического интерполирования был найден состав раствора ри 15° С, отвечающий критической точке (K):

$$X_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100 = 8{,}50, \quad x_{C_6H_5OH}\cdot 100 = 0{,}60 \text{ и } x_{H_2O}\cdot 100 = 90{,}9.$$

Таблица 3

еличины общего и парциальных давлений при 15° С компонентов пара гомогенных растворов $(C_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O, точки составов которых расположены на продолжениях нод жидкость—жидкость

нод обозна- ения точек	Составы растворов, мол. %			Давления, *мм* рт. ст.			
	$x_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x_{H_2O}\cdot 100$	$p_{(C_2H_5)_3N}$	$p_{C_6H_5OH}$	p_{H_2O}	p
3	0,04	0,96	99,0	0,025	0,061	12,6	12,7
3/1	0,03	0,87	99,1	0,024	0,060	12,5	12,6
3/2	0,01	0,69	99,3	0,010	0,056	12,7	12,8
9	0,77	0,83	98,4	3,20	0,030	13,6	16,8
9/1	0,67	0,63	98,7	3,90	0,013	13,5	17,4
9/2	0,58	0,42	99,0	4,80	0,009	13,8	18,6
13	1,46	0,64	97,9	19,1	0,015	12,6	31,7
13/1	1,34	0,56	98,1	15,4	0,011	13,3	28,7
13/2	1,20	0,50	98,3	14,9	0,011	13,6	28,5
23	7,00	0,50	92,5	32,2	0.014	14,2	46,4
23/1	6,40	0,40	93,2	32,3	0,011	15,4	47,7
23/2	6,24	0,36	93,4	32,5	0,012	15,5	48,0

Таблица 4

еличины общего и парциальных давлений при 35° С пара гомогенных растворов $_2H_5)_3N$—C_6H_5OH—H_2O, точки состава которых расположены на продолжениях нод жидкость—жидкость

нод обозна- ения точек	Составы растворов, мол. %			Давления, *мм* рт. ст.			
	$x_{(C_2H_5)_3N}\cdot 100$	$x_{C_6H_5OH}\cdot 100$	$x_{H_2O}\cdot 100$	$p_{(C_2H_5)_3N}$	$p_{C_6H_5OH}$	p_{H_2O}	p
2	9,50	54,7	35,8	0,14	0,26	41,7	42,1
2/1	10,0	57,0	33,0	0,11	0,27	41,6	42,0
2/2	10,2	58,8	31,0	0,09	0,28	41,3	41,7
3	16,7	54,6	28,7	3,80	0,13	42,5	46,4
3/1	27.3	56,7	16,0	13,3	0,14	18,0	31,4
3/2	27,8	58,2	14,0	12,3	0,16	28,9	41,4
6	43,3	24,7	32,0	50,1	0,10	41,9	92,1
6/1	44,6	25,5	29,9	47,6	0,12	42,6	90,3
6/2	46,0	26,2	27,8	50,7	0,14	44,3	95,1
8	64,2	6,00	29,8	84,2	0,08	40,2	124,5
8/1	66,0	6,30	27,7	85,9	0,07	40,1	126,1
8/2	68,0	6,50	25,5	89,5	0,10	39,6	129,2

Данные по растворимости для бинарных систем C_6H_5OH — H_2O $(C_2H_5)_3N$ — H_2O находятся в хорошем согласии с литературными [8—10

Результаты опытов, приведенные в табл. 1 и 2, изображены на рис. 1—

Величины парциальных и общего давлений пара гомогенных растворо $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O, фигуративные точки которых расположен на продолжениях нод жидкость — жидкость (рис. 2 и 3), представлен в табл. 3 и 4.

Из таблиц видно, что значения парциальных давлений воды в ряде слу чаев превышают давление пара чистой воды. Поскольку в паре тройно системы фенол практически не содержится, причиной этого так же, ка

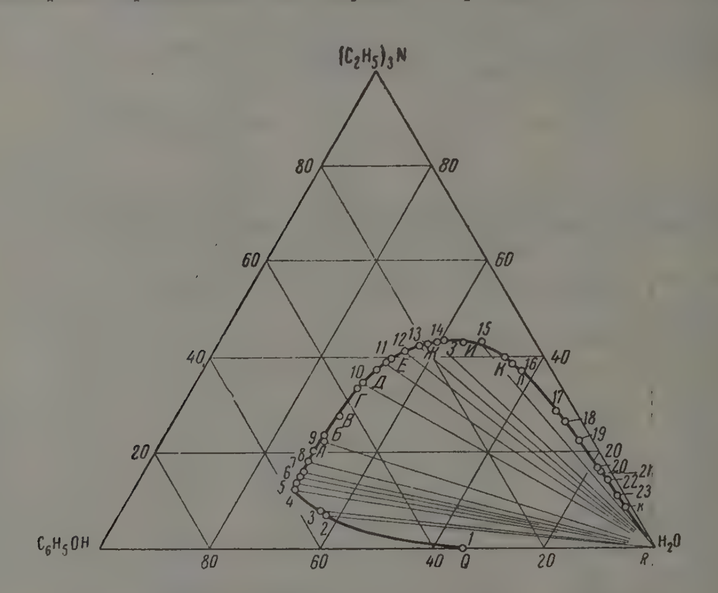


Рис. 1. Изотерма расслаивания системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 15° С

и в случае двойной системы $(C_2H_5)_3N$ — H_2O [11], является образован в паре соединений триэтиламина. Данные табл. 3 и 4, вычисленные б учета этого обстоятельства, правильно описывают общий ход парциал ных давлений триэтиламина и фенола, но при некоторых составах па дают неверные сведения о направлении изменения парциального давлен пара воды.

Обсуждение экспериментальных данных

Условимся называть первым компонентом — фенол, вторым комп нентом — воду и третьим компонентом — триэтиламин.

Т е м п е р а т у р а 15° С. Из рис. 2 видно, что ветвь *RK* изотерм расслаивания имеет S-образную форму и что на ней имеются: три точ касания секущих, проведенных из вершины треугольника Гиббса, отв чающей триэтиламину (S'_3, S''_3 и S'''_3); точка касания секущей, выходящ из вершины, которая соответствует воде (S_2); точки, в которых молярн доля фенола принимает максимальное и минимальное значения (M_1 и m и точки, в которых молярная доля воды проходит через максимум и ми мум (M_2 и m_2).

Установим первоначально знаки фазовых эффектов компонентов для тдельных участков рассматриваемой ветви бинодальной кривой, используя только данные по растворимости.

Это можно сделать при помощи следующих теорем [3]:

если при движении по изотерме-изобаре молярные доли данных двух омпонентов изменяются симбатно, то фазовый эффект для одного из этих омпонентов является наибольшим, а для другого наименьшим (теорема 1);

если молярная доля данного компонента в какой-то точке изотермы-зобары принимает экстремальное значение, то фазовые эффекты других вух компонентов в этой точке равны (теорема 2);

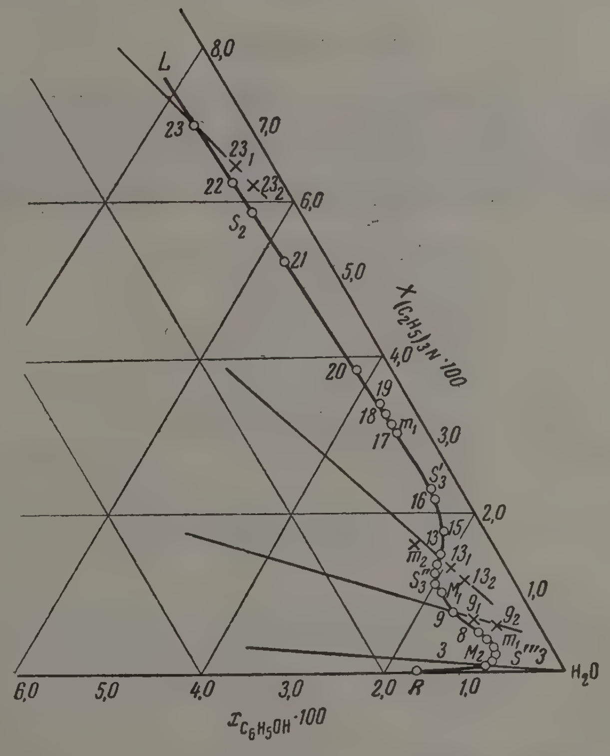


Рис. 2. Ветвь *RK* изотермы расслаивания системы $(C_6H_5)_3N$— C_6H_5OH— H_2O при 15° С

если из вершины треугольника Гиббса, отвечающей *i*-му компоненту, возможно провести секущую так, чтобы она касалась изотермы-изобары, то фазовый эффект *i*-го компонента в точке касания равен нулю (теорема 3).

В точке $R\,(x_3^{(1)} = x_3^{(2)} = 0)$ согласно [3] справедливо

$$(x_1^{(2)} - x_1^{(1)})\, y_1^{(1)} > 0, \quad (x_2^{(2)} - x_2^{(1)})\, y_2^{(1)} > 0 \qquad (1)$$

где $x_1^{(1)}$, $x_2^{(1)}$, $x_3^{(1)}$ и $x_1^{(2)}$, $x_2^{(2)}$, $x_3^{(2)}$ — молярные доли первого, второго и третьего компонентов в первой и второй фазах, а $y_1^{(1)}$ и $y_2^{(1)}$ — фазовые эффекты соответствующих компонентов в первой фазе.

Кроме того, из экспериментальных данных по растворимости (табл. 1) следует, что в указанной точке

$$x_1^{(2)} > x_1^{(1)}, \quad x_2^{(2)} < x_2^{(1)}. \qquad (2)$$

Поэтому на основании (1) и (2) можно утверждать, что краевые у-
ловия в точке R будут иметь следующий вид:

$$[y_1^{(1)}]_R > 0, \quad [y_2^{(1)}]_R < 0. \qquad (3$$

Из рис. 2 видно, что молярные доли $(C_2H_5)_3N$ и H_2O на участке RM
изменяются симбатно. Поэтому согласно теореме 1 можно сделать выво
о том, что на этом участке, вообще говоря, возможны два варианта с
четаний величин фазовых эффектов:

$$y_2^{(1)} > y_1^{(1)} > y_3^{(1)} \qquad (4$$

и

$$y_3^{(1)} > y_1^{(1)} > y_2^{(1)}. \qquad (5$$

Сравнивая (4) и (5) с (3), легко заметить, что вариант (4) против
речит краевым условиям. Отсюда вытекает, что соотношение между вели
чинами фазовых эффектов на участке RM_2 задается неравенствами (5

Применяя таким образом теоремы 1—3 для различных участков
точек ветви RK бинодальной кривой получим следующие условия:

$$\left.\begin{array}{ll}
RM_2, & y_3^{(1)} > y_1^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
M_2, & y_1^{(1)} = y_3^{(1)}, \\
M_2S_3''', & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
S_3''', & y_3^{(1)} = 0, \\
S_3'''m_1, & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
m_1, & y_2^{(1)} = y_3^{(1)}, \\
m_1M_1, & y_1^{(1)} > y_2^{(1)} > y_3^{(1)}, \\
M_1, & y_2^{(1)} = y_3^{(1)}, \\
M_1S_3'', & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
S_3'', & y_3^{(1)} = 0, \\
S_3''m_2, & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
m_2, & y_1^{(1)} = y_3^{(1)}, \\
m_2S_3', & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
S_3', & y_3^{(1)} = 0, \\
S_3'm_1, & y_1^{(1)} > y_3^{(1)} > y_2^{(1)}, \\
m_1, & y_2^{(1)} = y_3^{(1)}, \\
m_1S_2, & y_1^{(1)} > y_2^{(1)} > y_3^{(1)}, \\
S_2, & y_2^{(1)} = 0, \\
S_2L, & y_1^{(1)} > y_2^{(1)} > y_3^{(1)}.
\end{array}\right\} \qquad (6$$

Учитывая эти выражения, легко построить качественную диаграм
фазовых эффектов, изображенную на рис. 4.

Установим теперь знаки фазовых эффектов триэтиламина, фенола
воды для ряда участков ветви RK при помощи экспериментально най
денных величин парциальных давлений. Как известно [3], фазовые эф

екты летучих компонентов выражаются через парциальные давления формуле:

$$y_i^{(1)} \approx (x_i^{(2)} - x_i^{(1)})\, RT \left[\frac{d \ln p_i}{dx_i^{(1)}}\right]_T, \qquad (7)$$

де производная, стоящая в правой части выражения (7), характеризует лияние изменения состава раствора по продолжению ноды жидкость — кидкость на парциальное давление i-го компонента. Знак этой произ-одной для случаев изменения состава 1-й фазы по продолжениям 3-

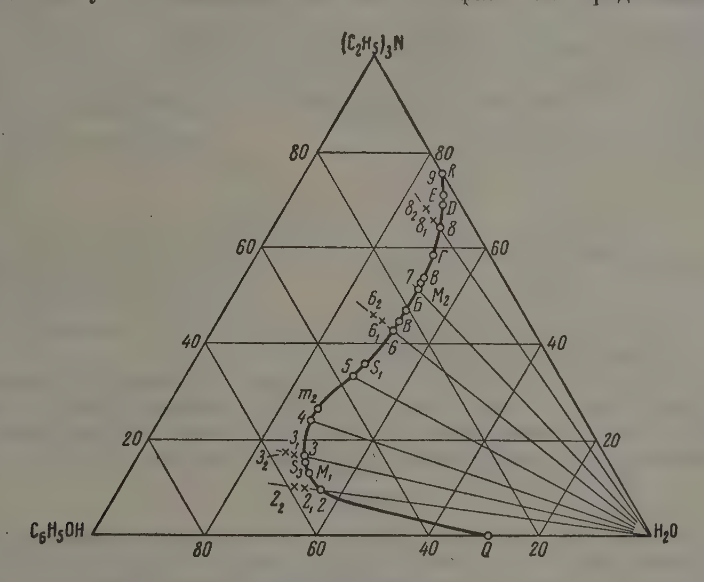


Рис. 3. Изотерма расслаивания системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 35° C

-, 13- и 22-й нод легко определить, используя данные табл. 3. Учиты-вая, что на всем протяжении ветви RK (рис. 1) справедливо

$$x_1^{(2)} - x_1^{(1)} > 0, \quad x_2^{(2)} - x_2^{(1)} < 0 \text{ и } x_3^{(2)} - x_3^{(1)} > 0, \qquad (8)$$

можно заключить, что для участков RM_2, m_1M_1, m_2S_3' и S_2L имеет место:

$$\left.\begin{array}{llll} RM_2, & y_1^{(1)} > 0, & y_2^{(1)} < 0, & y_3^{(1)} > 0; \\ m_1M_1, & y_1^{(1)} > 0, & y_2^{(1)} < 0, & y_3^{(1)} < 0; \\ m_2S_3' & y_1^{(1)} > 0, & y_2^{(1)} < 0, & y_3^{(1)} > 0; \\ S_2L, & y_1^{(1)} > 0, & y_2^{(1)} < 0, & y_3^{(1)} < 0. \end{array}\right\} \qquad (9)$$

Легко заметить, что выражения (9), за исключением второго неравен-ства ($y_2^{(1)} < 0$) для участка S_2L, удовлетворяют диаграмме фазовых эффек-тов (рис. 4), построенной на основании данных о растворимости. Поэтому, очевидно, можно утверждать, что S-образная форма ветви RK изотермы расслаивания для системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH—H_2O при 15° обуслов-лена не наличием примесей в исходных веществах, а спецификой взаи-

модействия компонентов в растворе. Отметим также, что существовани S-образных участков на бинодалях не противоречит условиям устойчивости относительно непрерывных изменений состояния фаз.

Что же касается несовпадения знаков $y_2^{(1)}$ для участка S_2L, то оно, по-видимому, объясняется или тем, что данные табл. 3 не отражают истинного направления изменения парциальных давлений воды на продолжении

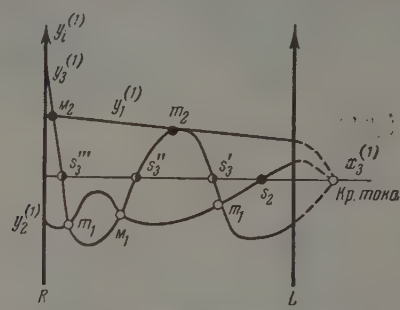


Рис. 4. Диаграмма фазовых эффектов для ветви RK изотермы расслаивания при 15° C

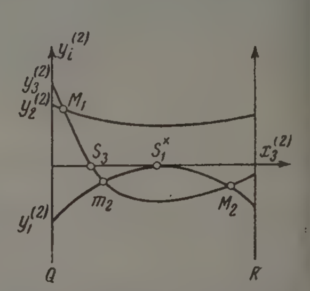


Рис. 5. Диаграмма фазовых эффектов для ветви QR изотермы расслаивания при 35° C

23-й ноды, или тем, что положение нод 21 и 22, ввиду близости их к критической точке, определено недостаточно точно.

Температура 35° С. Из рис. 3 видно, что ветвь QR бинодальной кривой также имеет S-образную форму. Аналогичным образом можно показать, что такая форма согласуется с данными табл. 4. Диаграмма фазовых эффектов, отвечающая ветви QR, изображена на рис. 5.

Выводы

1. Экспериментально установлены составы сосуществующих жидких фаз системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 15 и 35° С.

2. При тех же температурах определены величины общего и парциальных давлений для ряда гомогенных растворов $(C_2H_5)_3N$— C_6H_5OH— H_2O, фигуративные точки которых расположены на продолжениях нод жидкость — жидкость.

3. При помощи теории фазовых эффектов и экспериментальных данных показано, что наличие S-образных участков на бинодалях для системы $(C_2H_5)_3N$ — C_6H_5OH — H_2O при 15 и 35° С не связано с загрязнением исходных веществ.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступила
25.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Сторонкин, Вестн. ЛГУ, 8, 169, 1954.
2. А. В. Сторонкин, Ж. физ. химии, 28, 2021, 1954.
3. А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин, Ж. физ. химии, 29, 111, 1955.
4. Seidel, Solubilities of organic compounds, III, Ed., New York, 1951.
5. Meerburg, J. phys. Chem., 40, 641, 1902.
6. Koppeschaar, Analyt. Chem., 15, 233, 1876.
7. А. В. Сторонкин и М. П. Сусарев, Вестн. ЛГУ, 6, 119, 1952.
8. International Critical Tables,
9. Hill and Malisoff, J. Amer. Chem. Soc., 48, 922, 1926.
10. Rothmund, Z. phys. Chem., 46, 833, 1903.
11. А. В. Сторонкин и Н. П. Маркузин, Вестн. ЛГУ, 4, 100, 1958.

THE SHAPE OF THE ISOTHERM FOR THE SEPARATION OF THE TERNARY ›LUTION TRIETHYLAMINE—PHENOL—WATER INTO LAYERS AT 15 AND 35°C

A. V. Storonkin **and** ***N. P. Markuzin*** *(Leningrad)*

Summary

The paper presents the results of determinations of the compositions of the coexis- ıg liquid phases of the system $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$ at 15 and 35° C and data aracterizing the changes in partial pressures of water, phenol and triethylamine with ange in composition of the solutions along the continuation of the liquid—liquid nodes. ıe data on solubility have been compared with those on the partial pressure of the comnents from the standpoint of the phase effect theory and it has been shown that the istence of S-shaped regions on the binodals of the system $(C_2H_5)_3N—C_6H_5OH—H_2O$ 15 and 35° C is not connected with impurities in the initial substances.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ЭМИССИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И H_2O_2 ПРИ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

И. Л. Ройх

Эмиссия электронов при воздействии активных газов на расплав калия—натр была исследована Габером и Юстом [1], а затем Ричардсоном с сотрудниками [Электронная эмиссия наблюдается также при взаимодействии газообразного йо с металлическим серебром [3].

В последнее время вновь исследовалась эмиссия заряженных частиц при взаим действии галоидов со щелочными металлами в высоком вакууме; было установле испускание электронов и отрицательных ионов [4].

Б. Красюк и В. Калинин [5] активировали поверхность алюминия сулемой пришли к выводу, что при этом возникают положительно заряженные частицы.

В последние годы исследования эмиссии электронов, выполняемые больш частью при помощи газоразрядных счетчиков, весьма оживились. К изучаемым яв лиям относятся эмиссия электронов после зачистки поверхности металлов [6], д ствия кислоты [7], активных газов [8], при затвердевании металлов [9] (последн не подтвердилось [10]), действии тлеющего разряда [11], после облучения рент ном, ультрафиолетом и пр. [12]. Эту эмиссию иногда называют экзоэлектронно

Крамер [9] объясняет эмиссию электронов после зачистки спонтанным пере дом из «неметаллического» состояния в металлическое; освобождающаяся при эт теплота приводит к термоэмиссии электронов.

Гаксель с сотрудниками [11] считают, что эмиссия электронов происходи результате образования теплоты хемосорбции кислорода на металлической пове ности.

Приведенные предположения сводятся в общем к тому, что эмиссия электрон обязана экзотермическому процессу.

В последнее время появилась гипотеза, объясняющая рассматриваемую эмисс электронов как результат термоэмиссии из центров захвата [13], которые образуют по мнению авторов, при зачистке поверхности и окислении металлов. Опыты Сейд [14] свидетельствуют, по-видимому, о существовании центров захвата (типа F и в окислах металлов. Сейдль считает, что эмиссия электронов обязана как экзотер ческому процессу, так и термоэмиссии из центров захвата.

Лооф [15] установил, что увеличение давления кислорода в интервале поряд 10^{-5} тор приводит к возрастанию эмиссии электронов из металлов после зачист Автор приходит к выводу, что рост оксидного слоя на обработанной поверхно является необходимым для испускания электронов.

В работах [7, 16] авторы сравнивают эмиссию электронов с фотограф ческим действием металлов и приходят к заключению, что такой связи н Однако указанные авторы не учли ряда существенных факторов. Та например, они судят о количестве электронов, выделившихся за больш интервал времени от начала зачистки, по кривой затухания, полученн за малый интервал времени; между тем временные зависимости для р ных интервалов времени могут подчиняться различным уравнения Это действительно и было установлено в работе Сейдля и Роубинека [в случае окисления меди.

Следует отметить, что фотографическое действие металлов не мож возникнуть за счет электронов, испускаемых при окислении, так к энергия их для этого недостаточна.

Настоящая работа имеет целью показать существование связи меж эмиссией электронов и H_2O_2 при окислении металлов.

Экспериментальная часть

Кинетика эмиссии электронов при окисле-и алюминия. Для исследования кинетики эмиссии электронов і коррозии алюминия применялся острийный счетчик (рис. 1). Счетчик дставляет собой стеклянный баллон, состоящий из двух частей: верх-і — съемная — присоединяется к нижней при помощи шлифа. нижней части имеется стеклянная нож- на которой при помощи системы плас-чатых пружин можно быстро укре-ть испытуемый образец, выполненный в е диска; он заранее навинчивается и со-вляет с пружинами одну систему.

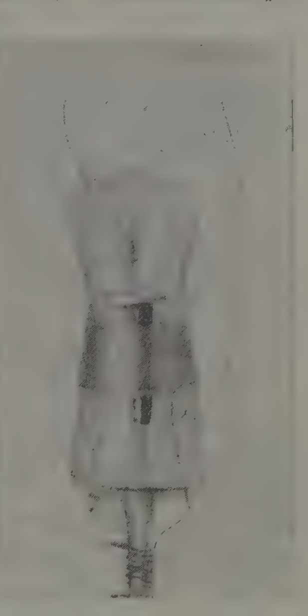


Рис. 1

Диск служит катодом. Острие — анод — яно в верхнюю часть баллона. К элек-дам прикладывается разность потенциа- порядка 700 V. Импульсы усиливаются і помощи лампового усилителя [18]. полнителем счетчика служил воздух, орый откачивался до 5 тор. Опыт изводился следующим образом. Насажи-ся электрод, создавались упомянутые ус-ия давления и электрического поля, и инался счет нулевых импульсов на про-кении 10 мин., через каждые 30 мин., в ение 5 час. от начала счета. Затем откры-ся баллон, диск зачищался при помощи кдачного полотна, и вновь производилась истрация импульсов, сохраняя остальные овия неизменными. После вычитания ну-ых импульсов, на основании трех серий ерений получена кривая изменения числа пульсов со временем за 5 час. от начала сления, представленная на рис. 2.

Экспериментальные значения пересчитаны и изображены графически рис. 3 с целью установления характера временной зависимости. Как видно из рис. 3, полученные данные хорошо укладываются в квад-ическую параболическую зависимость. Следует заметить, что в интер-е порядка 1 часа Сейдль и Роубинек [17] также получили параболическую зависимость, наблюдая химическую электронную эмиссию в счетчике типа Гейгера — Мюллера при окислении меди.

Рис. 2

Кинетика выделения H_2O_2 при окислении алюминия. Для регистрации малых количеств H_2O_2, выделяемых металллами при атмосферной коррозии, в нашей лаборатории были разработаны соответствующие фотографические методы. В данной работе мы приводим результаты с одним из них — повышение чув-ительности фотопластинки к действию H_2O_2 путем предварительного ывания ее в растворе соды определенной концентрации, высушивании і определенной температуре и нагревании после экспозиции. Этот метод дет позже описан в другом месте.

Применялись фотопластинки изоортохроматические, репродукционные, риховые, чувствительность по ГОСТ — 1,4; эмульсия № 584.

Опыты по получению характеристической кривой и кинетике вып нялись на одной и той же фотопластинке. Применялся спектрально чис алюминий *.

Свежезачищенные образцы помещались на фотопластинку на 1 ч 2 часа и т. д. до 6 час. при зачистке через каждый час. Число моле H_2O_2, попадавших на фотопластинку за 1 час, принималось в качестве е ницы измерения. В результате по фотометрирования получена харак ристическая кривая, представленная рис. 4. Как видно из рисунка, в инт вале первых двух часов имеет место клонение от линейной зависимости; нако этот интервал времени фигурир в наших измерениях по кинетике. У занным участком кривой мы восполь вались следующим образом. Получ ные из опытов значения оптическ плотности D, в интервале первых д часов, мы находим на сплошной крив а затем графическим путем определя какому значению D' это соответств на продленном пунктирном учас [19], значение D' мы и применяли расчетах.

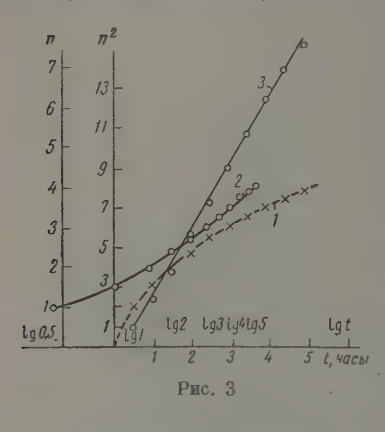


Рис. 3

Для получения данных по кинетике образцы металла зачищались одновременно помещались на фотопластинку. Затем по истечении перв часа снимался первый образец, по истечении второго часа снимался втор образец и т. д., по истечении 6 час. снимался последний образец. Образ

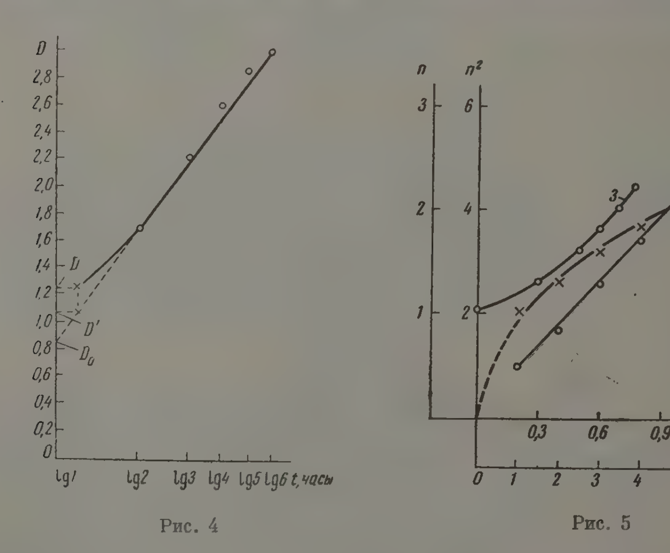


Рис. 4

Рис. 5

металла во всех опытах зачищались наждачным камнем № 36. Следу отметить, что в этих опытах мы воспользовались двукратной экспозицие Это значит, что на одно и то же место фотопластинки образец помещал-

* Автор пользуется случаем выразить глубокую благодарность З. В. Васильев за любезную присылку металлов.

кды. Вторая экспозиция происходила через 24 часа после первой, івление имело место через 32 часа после второй экспозиции. Увеличе- кратности экспозиции имеет целью увеличить почернение.

Іолученные изображения после фотометрирования могут служить риалом для построения кривой коррозия — время. С целью выясне- характера временно́й зависимости мы воспользовались относительным ом молекул H_2O_2, вычисляемым по формуле $n = 10^{(D-D_0)/\gamma}$, которая одится из уравнения прямолинейного участка характеристической вой; здесь n — относительное число молекул H_2O_2, попадающих на слой; D и D_0 — значения оптической плотности, полученные из опы- по кинетике; γ — коэффициент контрастности. В предыдущей работе было установлено существование пропорциональной зависимости ду числом молекул H_2O_2, выделяющихся из раствора, и числом моле- попадающих на фотослой.

авнение результатов исследования эмиссии электронов и H_2O_2 при окислении металлов

Іредмет сравнения	Эмиссия электронов	Выделение H_2O_2
стка поверхности таллов	Приводит к возникновению эмиссии [6]	Приводит к выделению H_2O_2 [22]
ическая активность таллов	Находится в соответствии с химической активностью [23]	Находится в соответствии с химической активностью
твие кислот на металлы	Приводит к возникновению эмиссии электронов [7]	Приводит к выделению H_2O_2 [24]
твие водяных паров металлы	Увеличивает эмиссию электронов [1]	Увеличивает выделение H_2O_2
зование тумана в ширительном сосуде	Плотность тумана возрастает в следующем порядке: амальгамированный цинк, свежезачищенный цинк, свинец, олово, медь [25]	Фотографическая активность изменяется в таком же порядке
енная зависимость нтервале 5 час. от ала окисления для оминия	Подчиняется параболической зависимости	Подчиняется параболической зависимости
шение давления слорода	Увеличивает эмиссию электронов [15]	Увеличивает фотографическую активность [26]

Іользуясь полученными значениями относительного числа молекул 2, выделяемых при окислении алюминия, построены графики, выра- ощие зависимость: 1) n от t (n — относительное число частиц, выделив- ся за истекший промежуток времени t), 2) n^2 от t и 3) n от $\lg t$. На рис. 5 бражены все три графика. Из них видно, что оправдывается квадрати- ая параболическая зависимость. Полученный результат является сред- из шести серий опытов как для характеристической кривой, так и кинетики. Аналогичный результат получен методом отбеливания слоя; этот метод описан в работе [21].

Гаким образом двумя фотографическими методами получен одинаковый льтат: в интервале 6 час. от начала окисления число молекул 2 выделяется из алюминия в соответствии с параболическим оном.

Сравнение временно́й зависимости выделения электронов и H_2O_2 из миния показывает, что в обоих случаях осуществляется параболиче- я зависимость.

Изложенное свидетельствует о том, что эмиссии электронов и H… являются, по крайней мере, на определенных этапах и в определенн… условиях связанными процессами [27], сопровождающими окисление … таллов.

Выводы

1. Острийным счетчиком исследовалась эмиссия электронов при к… розии алюминия; установлено, что временнáя зависимость в тече… 5 час. от начала окисления отвечает параболическому закону.

2. Двумя фотографическими методами исследовалось выделение H… при атмосферной коррозии алюминия; установлено, что временнáя за… симость в интервале 5 час. от начала окисления отвечает параболическо… закону.

3. Сравнение временнóй зависимости выделения электронов и H… при окислении алюминия, а также другие данные свидетельствуют о … ществовании связи, по крайней мере, на определенных этапах и в опре… ленных условиях между эмиссией электронов и H_2O_2, сопровождаю… процесс коррозии металлов.

Одесский технологический институт
им. И. В. Сталина

Поступила …
1.VII.1957 …

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Haber u. G. Just, Ann. Physik, 30, 411, 1909, 36, 308, 1911; Z. El… rochem., 16, 275, 1910.
2. O. W. Richardson, Philos. Trans. Roy. Soc., London, A 222, 1, 1… M. Brotherton, Proc. Roy. Soc. A, 105, 468, 1924; O. W. Richards… a. M. Brotherton, Proc. Roy. Soc. A, 115, 20, 1927; O. W. Richards… a. L. G. Grimmet, Proc. Roy. Soc. A, 130, 217, 1930; A. K. Denisof… O. W. Richardson, Proc. Roy. Soc. A, 132, 22, 1931; 145, 18, 1934; … 46, 1934; 146, 524, 1934; 148, 533, 1935; 150, 495, 1935.
3. H. Paproth, W. Rathje u. J. N. Stranski, Z. Elektrochem., … 409, 1952.
4. W. Geiger, Z. Phys., 140, 608, 1955.
5. Б. Красюк и В. Калинин, Докл. АН СССР, 27, 946, 1940.
6. J. Kramer, Z. Phys., 125, 739, 1949.
7. O. Bruna, K. Lintner, H. Müller u. E. Schmid, Z. Phys., … 605, 1953.
8. R. Seidl, Чехосл. физ. журн., 1, 160, 1952.
R. Seidl, F. Roubinek, 2, 84, 179, 373, 1952; 3, 309, 1953; 4, 131, 1… F. Roubinek, 6, 1, 1956.
9. J. Kramer, Der. metallische Zustand, Göttingen, 1950; K. Lintner… E. Schmid, Z. Metallkunde, 45, 276, 1954; F. Futschik, K. Lintn… u. E. Schmid, Z. Phys., 145, 48, 1956.
10. G. Bathow u. H. Gobrecht, Z. Phys., 146, 1, 1956.
11. O Haxel, F. G. Houtermans u. K. Seeger, Z. Phys., 13, 109, 1…
12. K. Seeger, Angew. Chemie, 68, 285, 1956.
13. H. Nassnschtein, Naturwissenschaften, 41, 329, 1954; A. Bohun, Чех… физ. ж., 4, 139, 1954; 5, 64, 100, 224, 1955; 6, 141, 1956; J. Lepper, Z. Na… forsch., 10a, № 4, 47, 1955; L. Grünberg a. K. H. R. Wright, Nat… 174, 657, 1954; Proc. Roy. Soc. A, 232, 403, 1955.
14. R. Seidl, Czechosc. J. Phys., 6, 487, 1956.
15. J. Lohff, Z. Phys., 146, 504, 1956.
16. C. Albrecht u. H. Müller, Anz. Österr. Akad. Wiss., № 10, 174, 1953
17. R. Seidl, F. Roubinek, Československy Časopis pro physiku, 2, 179, 1…
18. И. Л. Ройх, Ж. экспер. и теор. физики, 7, 1136, 1938.
19. И. С. Фишман, Уч. зап. Казанск. ун-та, Физика, 113, 9, 137, 1953.
20. И. Л. Ройх, Ж. физ. химии, 31, 1961, 1957.
21. И. Л. Ройх и Д. М. Рафалович, Ж. физ. химии, 31, 2733, 1957.
22. И. Л. Ройх Докл. АН СССР, 108, 1102, 1956; Ж. аналит. химии, 9, № 6, … 1956; Ж. физ. химии, 31, 1959, 1957; 32, 1136, 1958.

J. Lohff u H. Raether, Naturwissenschaften, 42, 66, 1955.
И. Л. Ройх, Докл. АН СССР, 70, 253, 1950.
C. T. R. Wilson, Philos. Trans. Roy. Soc. London, A. 152, 431, 1899.
L. Grünberg a. K. H. R. Wright, Nature, 171, 890, 1953.
И. Л. Ройх, Докл. АН СССР, 63, 119, 1948.

THE EMISSION OF ELECTRONS AND H_2O_2 IN THE CORROSION OF METALS

I. L. Roikh (Odessa)

Summary

The emission of electrons in the corrosion of aluminum has been studied with the of a sharp point counter. Over a five-hour period from the beginning of the oxidation dependence of the emission upon time has been found to follow a parabolic law.

The development of H_2O_2 in the atmospheric corrosion of aluminum has been studied h the aid of two photographic methods. This process has also been shown to follow the rabolic law over the same time interval.

A comparison of the dependence of the electron emission and H_2O_2 development on ne in the oxidation of aluminum, and also other data bear witness to the existence of connection at least at a given stage and under given conditions between these two enomena acompanying the corrosion of metals.

К ВОПРОСУ О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ОБЪЕМНЫМИ И ТЕПЛОЕМКОСТНЫМИ СВОЙСТВАМИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. П. Руцков

О наличии связи между объемными и теплоемкостными свойствами в ных растворов электролитов имеются общие высказывания еще у клас ков-термохимиков [1—3]. Позднее, в свете одновременного и независим друг от друга установления законов квадратного корня ($\sqrt{c}$) для каж щихся и парциальных молярных объемов Φ_v и $\bar{v}_2$ [4—6] и теплоемкос Φ_{cp} и $\bar{C}_{p_2}$ [7], эта связь приобретает и количественное выражение. В да нейшем делаются попытки под приближенный, эмпирически найденн единый закон $\sqrt{c}$ для указанных величин подвести и теоретическую ба основываясь на электростатических представлениях. Высказывается обі положение, что изменения теплоемкости и плотности (а также и сжим мости) в растворах электролитов подчиняются одной и той же законом ности, что коэффициенты в уравнениях, выражающих эту закономерно почти тождественным образом, зависят от свойств находящихся в раств ионов [8], и что изменение этих свойств с концентрацией зависит от од и той же причины — от изменения свойств воды — растворителя [8]

В ранних работах автора [9, 10] было показано, что для раствор монофосфатов калия и аммония, а также для растворов KCl количеств ная зависимость даже между удельными величинами v и C_p настол проста, что позволяет при помощи линейных интерполяционных форм с довольно большой точностью (до 0,2%), по значениям v определять этих растворов значения C_p и притом в широком интервале концентрац Вместе с тем также было показано, что такая простая взаимосвязь меж рассматриваемыми свойствами присуща лишь растворам солей негид фильного типа. Для таких солей, как LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, простота отно ния между v и C_p резко нарушается, а в ряде случаев во влиянии указ ных солей на эти свойства растворов проявляется даже антагонизм.

Представляло известный интерес подойти к вопросу о взаимосв между объемными и теплоемкостными свойствами растворов электро тов, в частности, к вопросу о природе этой связи, не со стороны удельн v и C_p или кажущихся и парциальных величин этих свойств, как велич чисто формальных [11], а со стороны некоторых из недавно предложенн автором позитивных — объемных и теплоемкостных функций — раствор Мы имеем в виду:

а) интегральную объемную депрессию воды в растворе Δv_0 — вели ну переменную, выражающую (в миллилитрах) суммарный эффект сжат (электрострикцию) воды в растворе, вызываемый действием 1 *г-экв* эл тролита при данном разведении [12—14];

б) интегральную теплоемкостную депрессию воды — ΔC_{p_0}, выража щую собою (в калориях на 1°) суммарный эффект понижения теплоемко воды в растворе, вызываемый таким же действием, как и эффект Δv_0 [15

в) объемные эффекты аморфизации $(\Delta v_0)_{S-T}$ и $(\Delta v_i)_{S-T}$, формально по зывающие, на сколько (в миллилитрах) уменьшается или увеличивае объем одного моля (1 *г-экв*) электролита и 1 *г-иона* при переходе из твер кристаллического состояния в растворенное (квазижидкое) состоян

…оде, истолковываемые автором как первые эффекты объемных изменений воды — растворителя в первый момент растворения в ней электролита [14].

Представляло также интерес рассмотреть поставленный вопрос в свете …длагаемого автором деления всех ионов на ионы-стрикторы (ионы «…киматели» воды) и ионы-деструкторы (ионы «разрыхлители» воды) и …явить, в каком соответствии находится действие этих двух групп ионов … теплоемкостные свойства с уже выявленным их противоположным действием на объемные [13, 14, 16] и вязкостные [17] свойства ионных растворов.

Величины функций Δv_0, ΔC_p, $(\Delta v_0)_{S-T}$ и $(\Delta v_i)_{S-T}$ были вычислены для водных …творов 44 электролитов (с 14 катионами и 10 анионами) с охватом максимально …можных интервалов концентраций (от десятых и сотых долей C_v и до насыщенных …творов). Первичные опытные данные для такого вычисления (по удельным v и C_p …и 25°) для 8 электролитов получены автором заново [10, 18,19], а для остальных …ты из справочной литературы. Методы вычисления этих величин и сводка их …чений излагались ранее [12—16].

Обсуждение результатов

Сравнительное изучение указанных объемных и теплоемкостных функ…й (а также и некоторых вязкостных) позволяет сделать ряд обобще…й, связанных, с одной стороны, с законом $\sqrt{c}$ и, с другой, — с объем…ими эффектами аморфизации.

З а к о н $\sqrt{c}$. Обе величины объемной и теплоемкостной депрессии воды …$_0$ и ΔC_{p_0}, поскольку они функционально связаны с кажущимися Φ_v и …$_{cp}$, подчиняются единому закону с теми ограничениями для тех и дру…х, какие нами уже были указаны [12—14]:

$$\Delta v_0 = \Delta v_0^\infty - k_v \sqrt{C_v}, \quad (1)$$

$$\Delta C_{p_0} = \Delta C_{p_0}^\infty - k_{cp} \sqrt{C_v}, \quad (2)$$

…е Δv_0^∞ и $\Delta C_{p_0}^\infty$ — постоянные, показывающие соответствующие максималь…е значения депрессии воды в растворе под влиянием 1 *г-экв* электро…та при бесконечном разведении, т. е. иначе, под действием $6{,}02 \cdot 10^{23}$ пар …ементарных зарядов, C_v — объемно-молярная концентрация и k_v и k_{cp} — …ловые коэффициенты.

Если Δv_0^∞ является для всех электролитов (по крайней мере для одно…новалентных с полной ионной диссоциацией) постоянной $\approx 10{,}3$ *мл* …ри 25°), то величина $\Delta C_{p_0}^\infty$ не является таковой и имеет индивидуаль…е особенности.

В среднем $\Delta C_{p_0}^\infty$ по своему абсолютному значению примерно в 4—5 раза …льше Δv_0^∞ *, что говорит о значительно большем влиянии ионов на …плоемкость воды, чем на ее объем, и что объясняет известный факт …рицательного значения Φ_{cp} и $\bar{C}_{p_2}$ для большинства электролитов в до…льно большом интервале концентрации (Φ_v и $\bar{v}_2$ — отрицательны лишь …я немногих электролитов и лишь при больших разведениях).

В зависимости от природы входящих в молекулу электролита ионов, …ачение $\Delta C_{p_0}^\infty$ колеблется в общем в пределах 29—44 *кал*, для CsCl под…мается до 51 *кал*, а для CsBr и CsJ еще выше.

---

* Такое сравнение величин, имеющих различную размерность, допустимо, если …есть, что для 1 *моля* воды v_0 и C_{p_0} приблизительно равный одной и той же абсо…тной величине 18.

Преимущественное влияние на $\Delta C_{p_0}^{\infty}$ оказывают катионы (данные п
ведены ниже в табл. 3), причем при приближенно одинаковых разме
радиусов это влияние почти прямо пропорционально заряду катис
а при одинаковых зарядах почти прямо пропорционально размеру ради
катиона *, довольно близкому закономерности, установленной А. Ф.
пустинским [20], что парциальная теплоемкость ионов при бесконеч
разведении является линейной функцией обратной величины радиу
Самый факт увеличения депрессии $\Delta C_{p_0}^{\infty}$ с увеличением радиуса катио
по проводимой автором концепции, можно приписать более «разрушите
ному» воздействию крупных ионов-деструкторов на сложную структу
воды.

Такие простые анионы, как Cl^-, Br^-, J^- и OH^-, почти никаких раз
чий в воздействии на $\Delta C_{p_0}^{\infty}$ не дают. Зато это различие весьма значител
сказывается на сложных анионах, причем такие анионы, как SO_4^{2-} и J
повышают депрессию $\Delta C_{p_0}^{\infty}$, а такие, как NO_3^-, $H_2PO_4^-$, CH_3COO^-, пони
ют ее.

Угловые коэффициенты

$$k_v = \left|\frac{\partial \Delta v_0}{\partial \sqrt{c_v}}\right| t \qquad k_{c_p} = \left|\frac{\partial \Delta C_{p_0}}{\partial \sqrt{c_v}}\right| t,$$

выражающие собой скорость изменения депрессий v_0 и C_{p_0} воды в раств
с концентрацией, но по прямолинейности Δv_0 и $\Delta C_{p_0} = f\,|\sqrt{C_v}|$ явля
щиеся величинами приближенно постоянными (по нашим данным
концентрации $c \approx 1$ или 10—12 молей воды на 1 *г-экв* соли), имеют т
же свои особенности.

В среднем коэффициент k_{cp}, колеблющийся примерно от 7 (для Li
и до 22 (для Na_2SO_4), в 4—5 раз больше коэффициента k_v, колеблющег
от 0,7 (для LiJ) до 5 и больше (для сульфатов и фосфатов), что еще раз у
зывает на значительно бóльшую чувствительность теплоемкостных фу
ций к действию ионов по сравнению с чувствительностью объемных фу
ций.

Влияние тех или иных ионов на величину k_{cp} лишь в некоторых слу
ях (главным образом, для катионов) аналогично (симбатно) их же влия
на k_v; в общем же это влияние (особенно, для анионов) значительно сл
нее и нередко противоположно (антагонистично) и связано, помимо р
меров и гидратационных свойств ионов, также и со строением их (прос
они или сложные). Сказанное иллюстрируется несколькими примера
данными в табл. 1.

Таблица

Численные значения коэффициентов k_v и k_{cp} для некоторых электролитов при 2
(в пределах средних концентраций C_v = 1—4)

Электролит	k_v	k_{cp}	Электролит	k_v	k_{cp}
NaCl	2,1	14,5	KCl	2,3	11,2
NaJ	1,4	16,5	KJ	1,6	14,0
$NaNO_3$	2,2	21,0	KH_2PO_4	5,3	18,0
Na_2SO_4	5,0	22,0	K_2SO_4	5,0	18,5
$MgSO_4$	5,0	15,2	LiCl	1,4	7,0

Подметить здесь некоторые закономерности удается лишь с труд
Они связаны всецело с тем, являются ли ионы в молекуле электролита
оба стрикторами, или оба деструкторами, или, наконец, один стриктор

* При условии, что ΔCp_0^{∞} рассчитано на 1 *моль* электролита.

и другой деструктором, т. е., другими словами, связаны они с теми структурными изменениями в воде — растворителе, какие вносят те или иные катионы и анионы. Для лучшего уяснения этих моментов необходимо обратиться к рассмотрению влияния на теплоемкость воды в растворе объемных эффектов $(\Delta v_0)_{S-T}$ и $(\Delta v_i)_{S-T}$.

Влияние объемных эффектов аморфизации. Отрицательный объемный эффект— $(\Delta v_0)_{S-T}$, вызываемый ионами-стрикторами в самые первые моменты их тесного взаимодействия с молекулами воды, сложенный с последующим эффектом Δv_0, дает суммарную объемную депрессию воды [11]

$$\sum \Delta v_0 = (\Delta v_0)_{S-T} + \Delta v_0, \qquad (3)$$

величину всегда отрицательную, максимальное значение которой для всех электролитов достигается при бесконечном разведении, когда и переменная Δv_0 принимает предельное максимальное значение, равное $\approx$10,3 *мл*:

$$\sum \Delta v_0^{\infty} = (\Delta v_0)_{S-T} + 10{,}3. \qquad (4)$$

Величина эффекта $(\Sigma\Delta v_0)_м$ различна для различных электролитов и является важной количественной характеристикой группы «электролитов-стрикторов». Наибольшего значения она достигает для тех электролитов, в составе молекул которых и катион и анион являются оба стрикторами; например, для сульфатов Mg, Zn, Cu, Fe, Al ее значение достигает 24—25 *мл* на 1 *г-экв* электролита. Такое большое объемное сжатие, связанное, по мнению автора [14], с образованием в растворе плотных и устойчивых ионо-гидратов, объясняет большое положительное значение для растворов таких электролитов вязкостных величин: удельной $\Delta\eta$, приведенной $\Delta\eta/c$ и характеристической $[\Delta\eta]$ вязкостей.

Однако значительное общее сжатие объема для растворов этой категории не сопровождается столь же относительно большим (принимая во внимание, что теплоемкостная депрессия в 4—5 раз в среднем выше объемной депрессии) снижением и теплоемкости. Для них максимальная теплоемкостная депрессия, т. е. $\Delta C_{p_0}^{\infty}$, не выходит из рамок средних значений этой величины в 35—37 *кал* на 1 *г-экв* электролита, т. е. для них отношение $\Delta C_{p_0}^{\infty}/\Sigma\Delta v_0^{\infty}$ во всех случаях меньше трех (табл. 2), что говорит о значительном расхождении в действии ионов на v_0 воды, с одной стороны, и на ее C_{p_0}, с другой.

Наибольшее расхождение во влиянии на объем и теплоемкость воды в растворе обнаруживают, однако, ионы-деструкторы, позволяющее говорить даже об антагонистичности этого влияния. Если положительный эффект $+(\Delta v_0)_{S-T}$ ионов-деструкторов, в соответствии с формулой (3), суммировать с отрицательным эффектом Δv_0, то суммарный эффект объемной депрессии (общей стрикции) окажется всегда меньше 10,3 *мл*, а для таких сильных ионов-деструкторов, как Cs^+, Rb^+, NH_4^+, Br^-, J^- (и особенно в сочетании деструкторов-катионов с деструкторами-анионами, например, для CsBr, CsJ и т. п.) величина $\Sigma\Delta v_0$ может перейти даже в положительные значения (особенно в концентрированных растворах, для которых Δv_0 значительно меньше 10,3 *мл*). Между тем, отрицательная величина теплоемкостной депрессии ΔC_{p_0} для электролитов-деструкторов, наоборот, значительно возрастает; например, для растворов CsCl величина $\Delta C_{p_0}^{\infty}$ достигает 51 0 *кал* против среднего ее значения в 35—37 *кал* для стрикторов и против 3 *мл* для $\Sigma\Delta v_0^{\infty}$ того же электролита, т. е. $\Delta C_{p_0}^{\infty}$ в 17 раз больше $\Sigma\Delta v_0^{\infty}$.

В табл. 2 дается несколько примеров, иллюстрирующих различие в действии на объемные и теплоемкостные свойства воды-растворителя

Таблица 2

Сравнительные показатели (в приближенных значениях) изменения объема и теплоемкости воды в растворах некоторых электролитов при 25°С

Электролиты	$\Sigma\Delta v_0$, *мл* при $n=12$ моль	$\Sigma A\ v_0^\infty$, *мл*	ΔCp, *кал* при $n=12$ моль	ΔCp_0^∞, *кал*	$\frac{\Delta Cp_0^\infty}{\Sigma v_0\infty}$
Электролиты-стрикторы					
$MgCl_2$	— 8,15	—12,6	—24,0	—36,0	2,8
$CaCl_2$	—12,0	—15,9	—23,7	—36,0	2,3
$BaCl_2$	— 9,5	—13,7	—25,0	—37,0	2,7
$MgSO_4$	—13,2	—22,5	—15,0	—44,0(?)	2,0
NaOH	—15,4	—23,0	?	—35,0	1,5
Электролиты-деструкторы					
KBr	— 4,8	— 8,1	?	—40,5	5,0
KJ	— 3,6	— 5,5	?	—40,5	7,4
CsCl	+ 0,5	— 3,0	?	—51,0	17,0
Электролиты-индифференты					
KCl	— 6,5	—10,3	—18,8	—39,0	3,8
NaBr	— 6,8	— 8,8	— ?	—36—	4,1

ионов-стрикторов и ионов-деструкторов (в сопоставлении с действие электролитов-индифферентов), причем, наряду с $\Sigma\Delta v_0^\infty$ при бесконечно разведении, даются также значения и $\Sigma\Delta v_0$ для концентрированных ра творов (в расчете на $n=12$ молям воды на 1 *г-экв* электролита).

Чтобы определеннее — в количественных показателях — выявить ин дивидуальное влияние ионов на теплоемкость воды в растворах, мы сд лали попытку вычислить величины $\Delta C_{p_i}^\infty$ для отдельных ионов, как э мы сделали для объемных величин. Δv_i^∞ и $\Sigma\Delta v_i^\infty$ [14] и для характерист ческих вязкостей $[\Delta\eta_i]$, т. е., исходя из аддитивного характера величин $\Delta C_{p_0}^\infty$ и полагая, что для растворов KCl $\Delta C_{p_i}^\infty$ калия и хлора $=\frac{39,0}{2}=19,5$ *кал**.

В табл. 3 даются приближенные значения $\Delta C_{p_i}^\infty$ для некоторых ион в сопоставлении с величинами $\sum\Delta v_i^\infty$ и $[\Delta\eta_i]=\left(\frac{\Delta\eta_i}{C}\right)_{c\to 0}$ (для двухвален ных ионов в скобках даны значения $\Delta C_{p_0}^\infty$ и $\Sigma\Delta v_i^\infty$ о расчете на 1 моль эле тролита).

В соответствии с развиваемыми автором представлениями [11—1 причиной антибатного влияния ионов-деструкторов на объемные (и вя костные) функции водных растворов электролитов, с одной стороны, и теплоемкостные их функции, с другой, следует искать в «разрыхляюще действии этих ионов (однозарядных и с большим радиусом) на сложн квазикристаллическую структуру воды — тетраэдрическую по Дж. Б налу и Фаулеру [22] или цикло-цепочечную по взглядам Эйкена [2 Взаимодействие ионов-деструкторов с молекулами воды сопровождает двумя противоположными объемными эффектами: с одной стороны, эфф том электрострикции (сжатия) — Δv_0, как результат действия электрос тических сил ионного поля на диполи воды, а с другой, — эффектом как «механического» разрушения и «упрощения» сложных ассоциатов вод возможно, — с образованием значительного количества моногидрол идущих на образование вторичных координационных сфер вокруг ион

* Так поступает и Россини [21] для нахождения значений кажущихся Φ_{cp}^0 дельных ионов.

или остающихся в свободном (но равновесном с ассоциатами) состоянии (в случае очень малых концентраций) *. Этот второй эффект, очевидно, должен вести к уменьшению эффекта стрикции, а также к уменьшению значения $[\Delta\eta_0]$ и переходу ее в отрицательную величину. Но очевидно также, что этот эффект, как упрощающий структуру воды, должен повести к снижению ее теплоемкости (как известно, ненормально высокой для нее), т. е. повести к усилению депрессии ΔC_{p_0}.

Таблица 3

Сравнительные показатели $\Delta C_{p_i}^{\infty}$, $\Sigma\Delta v_0^{\infty}$ и $[\Delta\eta_i]$ воды в предельно разбавленных растворах для отдельных ионов при 25°С

Ионы	$\Delta C_{p_i}^{\infty}$, *кал/г-экв*	$\Sigma\Delta v_i^{\infty}$, *мл/г-экв*	$[\Delta\eta_i]$
	Ионы-стрикторы		
Na^+	—14,5	— 5,8	+0,08
Mg^{2+}	—16,5(—33)	— 7,5 (—15)	+0,165
Ca^{2+}	—17,5(—35)	—10,8 (—21,6)	+0,15
Ba^{2+}	—18,5(37)	—8,5 (—17)	+0,11
OH^-	—20,0	—18	+0,13
SO_4^{2-}	—23(—46)	—13 (—26)	+0,12
	Ионы-деструкторы		
NH_4^+	—19,0	+5 (?)	—0,015
Cs^+	—34,5	+2,0 (!)	—0,035
Br^-	—20,0	—3,0	—0,04
J^-	—20,5(?)	—1,3	—0,06
NO_3^-	—16,0	—5,0	—0,03
	Ионы-индифференты		
K^+	—19,5	—5,15	—0,01
Cl^-	—19,5	—5,15	0

В свете изложенных выше представлений получает достаточное толкование и подмеченный нами факт [9, 10] удивительно простой количественной зависимости между удельной теплоемкостью и удельным объемом растворов для одних электролитов и весьма сложной зависимости между ними для других. Так, простота отношения этих величин для растворов KCl, очевидно, связана с тем, что оба иона в молекуле KCl являются индифферентами, т. е. они оба не проявляют эффекта аморфизации, и поэтому их отрицательные эффекты депрессии — Δv_0 и ΔC_{p_0} с концентрацией изменяются симбатно. Можно также априорно утверждать, что более или менее простая (симбатная) зависимость будет иметь место и в случаях, когда один из ионов молекулы электролита является не очень сильным стриктором, а другой — не очень сильным деструктором, «перекрывающих» друг у друга разнозначные эффекты $(\Delta v_i)_{S-T}$ и имеющих отношение $\Delta C_{p_0}^{\infty}/\Delta v_0^{\infty}$ равное 4 (как для NaBr, KCl). Наконец, симбатность между C_p и v может проявиться и для таких электролитов, у которых отношение $\Delta C_{p_i}^{\infty}/\Sigma\Delta v_0^{\infty}$ хотя и не равно четырем (меньше его), но зато это отношение для них сохраняется на значительном участке концентрации (растворы KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ на участке от 1000 до 15—25 молей воды на 1 *г-экв* соли). Но еще в более категорической форме можно утверждать, что пове-

* Заметим, что Бернал и Фаулер [22] допускают существование в воде от 1/5 до 1/4 всего количества ее молекул в свободном состоянии, т. е. на связанном с тетраэдрическими комплексами, именно такие молекулы мы и называем моногидролями.

дение теплоемкостных и объемных величин ΔC_{p_0} и Δv_0 будет обязательн антибатным, а зависимость между удельными C_p и v — очень сложно для всех тех электролитов, в составе молекул которых: а) оба иона — де стрикторы (все бромиды, йодиды, нитраты, роданиды NH_4, Rb, Cs) ил один ион-дестриктор, а другой индифферент (все хлориды NH_4, Rb Cs, а также KBr, KJ, KNO_3, KCNS) и б) один ион-стриктор, а другой - индифферент (хлориды всех многовалентных ионов, а также фторид сульфат, сульфид и карбонат калия). Следовательно, подавляющее бол шинство сильных электролитов по объемным и теплоемкостным свойст вам в водных растворах должны вести себя антибатно.

Аномальное поведение ионов Li^+ и H^+. Как уж описывалось [13, 14, 16, 24], ион лития, вопреки его малому радиусу общеизвестным ярко выраженным гидрофильным свойствам, с чем связан и его большая энергия гидратации, характеризующим ионы-стрикторы однако, по его объемным свойствам является весьма сильным ионом-де стриктором. Его объемный эффект аморфизации в воде имеет наивысше положительное значение равное 7,6 *мл*, несколько превосходящее знач ние этого эффекта даже для иона цезия, а его величина $\Sigma\Delta v_i^\infty$ имеет такж положительное значение (2,5 *мл*), что свойственно только самым сильны ионам-расширителям Cs^+, NH_4^+ и CNS^-. Наконец, величина коэффициен та k_v для соединений лития (табл. 1) имеет наименьшее значение (характер ный признак ионов-дестрикторов). Между тем, по действию на вязкостны свойства растворов, ион лития, наоборот, является типичным стриктором его характеристическая вязкость $[\Delta\eta_i]^{25}$ имеет одно из самых высоки положительных значений (+0,18) [17]. Что касается действия этого ион на теплоемкостные свойства воды в растворах, то и по этим показателя его необходимо причислить к весьма сильным ионам-стрикторам, ег $\Delta C_{p_i}^\infty$ равно всего лишь — 9,5 (самое низкое значение для ионов-стрикт ров). Таким образом ион лития является наиболее ярко выраженным и ном антагонистом.

Ион водорода также ведет себя весьма противоречиво. Прежде всег как известно, растворы сильных кислот не подчиняются даже прибл женно закону $\sqrt{C_v}$. Отсюда изучаемые показатели этого иона не являютс величинами постоянными и аддитивными. Затем по объемным свойс вам ион H^+ является типичным дестриктором, так как его $(\Delta v_i)_{S-T}$ все да положительно (от 1 до 5), а по вязкости — слабым ионом-стриктором По воздействию на C_{p_0} водных растворов в зависимости от кислоты о ведет себя то как ион-стриктор (в H_2SO_4), то как ион-дестриктор (в HNO_3

Выводы

1. Изменение объемных и теплоемкостных свойств растворов электр литов (кроме кислот) хотя в первом приближении и подчиняется общ закономерности (закону $\sqrt{C_v}$), однако коэффициенты в уравнен $\sqrt{C_v}/\Delta v_0^\infty$, Φ_v^0, k_v^2 и $\Delta C_{p_0}^\infty$, Φ_{cp}^0, k_{cp} выражают эту закономерность дале не «тождественным образом». Показано, что подобное заключение мож сделать только для немногих электролитов (точнее, немногих ионов которые своими электростатическими полями вызывают такие изм нения в структуре воды-растворителя (конкретно — дестрикцию), кот рые симбатно отражаются как на изменении ее плотности (объема), т и ее теплоемкости.

2. Показано, что для большинства электролитов, особенно, ког в действие электростатических ионных сил «вмешивается» действие е и «квазимеханических» «разрыхляющих» и упрощающих сложные водн ассоциаты со стороны ионов-дестрикторов, о тождественности в указа ном смысле говорить совершенно не приходится. В этих случаях пост

нные Δv_0^{∞}, Φ_v^0, $\bar{v}_2$ — с одной стороны, и $\Delta C_{p_0}^{\infty}$, Φ_{cp}^0, $\bar{C}_{p_2}$ — с другой, имеют далеко не одинаковую физическую природу, а поэтому явление антагонизма в действии ионов на v_0 и C_{p_0} (а также η_0) воды в растворе даже модернизированные электростатические теории, как не учитывающие эффекта дестрикции (разрушения), вряд ли в состоянии отразить в единой закономерности.

Архангельский лесотехнический
институт им В. В. Куйбышева

Поступила
4.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Reiss, Wied. Ann., 10, 291, 1880.
2. J. Tomsen, Thermochem. Untersuchungen, 2, 1882.
3. Bindel, Wied. Ann., 40, 370, 1890.
4. Masson, Philos. Mag. (7), 8, 218, 1929.
5. Geffken, Z. phys. Chem., 155, 1, 1931.
6. Redlich u. Rosenfeld, Z. phys. Chem., 155, 1931.
7. Randall, Rossini, J. Chem. Soc., 51, 323, 1929.
8. В. К. Семенченко, Успехи химии, 5, 641, 1936.
9. А. П. Руцков, Уд. тепл-сти и уд. объемы тройной системы, АЛТИ, Архангельск, 1939.
10. А. П. Руцков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 17, 286, 1949.
11. А. П. Руцков, Ж. физ. химии, 29, 642, 1955.
12. А П. Руцков, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 19, 192, 1949.
13. А. П. Руцков, Коллоидн. ж., 4, 284, 1953.
14. А. П. Руцков, Ж. физ. химии, 28, 402, 1954.
15. А. П. Руцков, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 15, 103, 1955.
16. А. П. Руцков, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 16, 30, 1955.
17. А. П. Руцков, Тезисы IX Конфер. по вопросам ВМС АН СССР, М., стр. 125, 1956.
18. Н. К. Воскресенская и А. П. Руцков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 5, 795, 1940.
19. А. П. Руцков, Ж. прикл. химии, 8, 820, 1948.
20. А. Ф. Капустинский, Ж. общ. химии, 12, 186, 1942.
21. Rossini, J. Res., 7, 47, 1931.
22. Дж. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физ. наук, 14, 586, 1934.
23. A. Eucken, Z. Elektrochem., 52, 255, 1948.
24. А. П. Руцков, Тр. Арханг. лесотехн. ин-та, 19, 1957.

ON THE RELATION BETWEEN THE VOLUMETRIC AND HEAT CAPACITY PROPERTIES OF AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTES

***A. P. Rutskov** (Archangelsk)*

Summary

Although the change in volumetric properties and heat capacities of electrolyte solutions (excepting acids) obeys the general relationship (the $\sqrt{C_v}$ law) to a first approximation, the coefficients in the equation $\sqrt{C_v}/\Delta v_0^{\infty}$, Φ_v^0 k_v and $\Delta C_{p_0}^{\infty}$, Φ_{cp}, k_{cp} express this relationship by far not in an identical manner. It has been shown that such a conclusion may be made only for a few electrolytes (to be more exact, only for a few ions) which by their electrostatic fields also cause such changes in the structure of water of the solvent (to be definite, its constriction) which reflect parallelly both on changes in its density and on its heat capacity. It has been shown that for the majority of electrolytes, particularly when in the action of electrostatic ionic forces there is «involved» the action also of «quasi-mechanical» forces, «loosening» and simplifying the complex water associates on the part of the destricting ions, there can be no question of identity in the above mentioned sense. In these cases the constants Δv_0^{∞}, Φ_v^0, $\bar{v}_2$, on one hand, and $\Delta C_{p_0}^{\infty}$, Φ_{cp}^0, $\bar{C}_{p_2}^0$, on the other, have by far not the same physical nature. Hence even the modernized electrostatic theories, neglecting the effect of dispersion (destruction), are not in a position to unite into a single relationship the antagonistic action of the ions on the v_0 and C_{p_0} (as well as on η_0) of the water in the solution.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 2

О ТАУТОМЕРИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

VII. СПЕКТРЫ И СТРОЕНИЕ ОКСИ- И МЕРКАПТОПРОИЗВОДНЫХ ТИАЗОЛА, ТИАДИАЗОЛА И ТРИАЗОЛА

Ю. Н. Шейнкер, И. Я. Постовский и Н. М. Воронина

В проведенной ранее работе [1] было рассмотрено строение α- или γ-оксипроизводных N-гетероциклических соединений и при помощи спектров показано, что эти соединения как в кристаллическом состоянии, так и в растворах существуют в оксо-, а не в оксиформе.

В настоящей статье приводятся дальнейшие данные о строении соединений подобного рода, но отличающегося наличием в гетероциклическом ядре не только атомов азота, но и атома серы.

Представляло интерес выяснить, насколько наличие атома серы в таких гетероциклах влияет на соотношение таутомерных окси- и оксоформ, и тем самым — насколько те общие закономерности, которые были выявлены в случае оксисоединений шестичленных N-гетероциклов, наблюдаются и у соответствующих серусодержащих соединений.

В настоящей работе при помощи инфракрасных и ультрафиолетовых спектров рассмотрено строение 2-оксипроизводных 4-метилтиазола, 5-хлортиадиазола, 5-бромтиадиазола. Наряду с оксипроизводными рассмотрены и некоторые меркаптопроизводные тех же гетероциклов. Помимо этого изучены спектры 2-окси- и 2-меркапто-1,3,4-триазола.

В литературе приводятся лишь единичные данные о спектрах окси- и меркаптоазолов. По поводу строения 4-метилокситиазола имеется работа Ганча, относящаяся к 1927 г. [2]. Недавно опубликована работа Клейна и Прийса [3] о спектрах и строении 2-окситиазола. Сведения о спектрах и строении других приведенных в настоящей статье соединений отсутствуют.

Как и в случае рассмотренных ранее N-гетероциклических оксипроизводных [1], все изучаемые в настоящей работе оксисоединения тиазола, тиадиазола и триазола в кристаллическом состоянии и в растворах обладают в инфракрасных спектрах интенсивной полосой поглощения в области 1660—1700 $см^{-1}$, характерной для амидных карбонильных групп (рис. 1 и 2). В то же время отсутствуют характерные для OH групп полосы поглощения в области 3500—3300 $см^{-1}$. Эти данные позволяют однозначно решить вопрос об их строении в пользу оксо- (или лактамных форм) (I), но не оксиформы (II)

```
 —N—H          —N
  |             ‖
  C=O           C—OH
 \ /           \ /
  S             S
 (I)           (II)
```

Правильность сделанного вывода была добавочно подтверждена спектрами некоторых модельных соединений, имеющих заведомо закрепленное строение: 2-метокси-4-метилтиазола, 3,4-диметилтиазолона, 2,3-диметил-5-бромтиадизолона-2 (рис. 1 и 2). В спектре 2-метокси-4-метилтиазола, как и следовало ожидать, отсутствуют полосы в области 1600—1750 $см^{-1}$

карактерные для групп C= O), а имеется интенсивная полоса при 1532 $см^{-1}$, арактерная, как это было ранее показано, для колебаний тиазольюго кольца [4]. Интенсивная раздвоенная полоса в спектре при 1244—225 $см^{-1}$, видимо, обусловлена колебаниями группы C — O — C. С дру-)й стороны, в модельных соединениях оксостроения, 3,4-диметилтиазоло-э-2 и 3-метил-5-бромтиадиазолоне-2 имеется, как и во всех оксипроиз-одных, интенсивная полоса, соответствующая группе C = O (1640—690 $см^{-1}$).

Интересно отметить, что в ряду тиадиазолов оксипроизводные, кото-ые имелись в нашем распоряжении, показывают в кристаллическом со-тоянии четкое расщепление полосы C= O на две, отличающиеся друг от

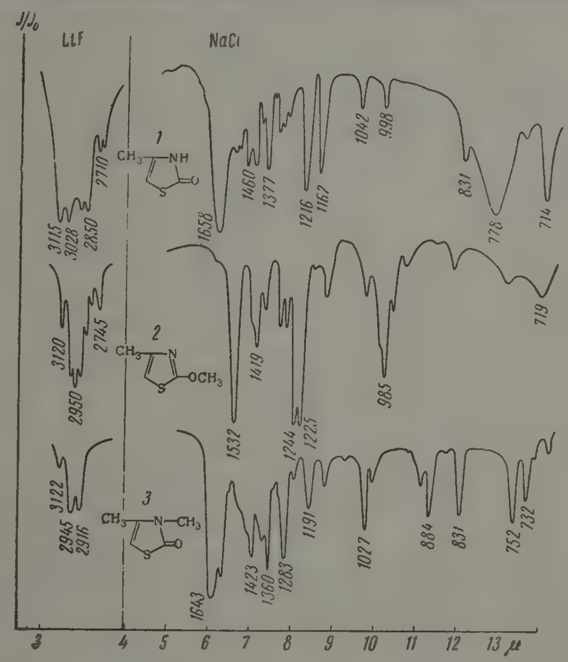


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — 4-метилтиазолона-2 (крист.); *2* — 4-метил-2-метокситиазола (жидкость); *3* — 3,4-диметилтиазолона-2 (крист.)

уга примерно на 20 $см^{-1}$ (1686 и 1705 $см^{-1}$ для 5-хлортиадиазолона-2 1662—1686 $см^{-1}$ для 5-бромтиадиазолона-2). Такое расщепление не блюдается в спектрах диоксановых растворов, где обнаружена лишь на полоса (1712 $см^{-1}$ для 5-хлортиадиазолона-2 и 1708 $см^{-1}$ для 5-бром-адиазолона-2). Эти данные позволяют утверждать, что карбонильные уппы части молекул веществ (в кристаллическом состоянии) не прини-ют участия в образовании межмолекулярных водородных связей—NH... O = C, обусловливая появление более высокочастотной полосы C = O, о время как другая часть молекул участвует в образовании таких связей счет карбонильных групп, с чем связано появление более низкочас-тной полосы.

В 4-метилтиазолоне-2 карбонильная полоса в кристаллах не раздваи-ется и имеет низкую частоту (1664 $см^{-1}$), в диоксановом растворе она ещается целиком на 22 $см^{-1}$ в область более высоких частот и имеет зна-ние 1686 $см^{-1}$. Очевидно, в этом случае все молекулы в кристаллах обра-ют водородные связи—NH...O=C, полностью (или почти полностью) раз-вающиеся в диоксане.

О наличии прочных водородных связей во всех рассмотренных сое-диненнях свидетельствует также и положение полосы N — H, смещенно на 200—3000 $см^{-1}$ в сторону низких частот от своего нормального по-ложения (3400—3450 $см^{-1}$).

Причину отличия исследованных тиадиазольных производных (в кри-сталлах лишь часть карбонильных групп участвует в образовании водо-родных связей) от тиазольных производных (все карбонильные групп

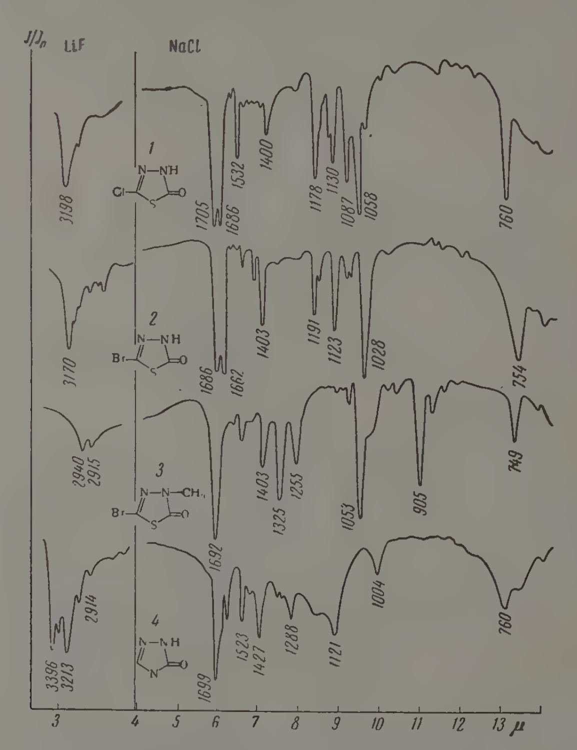


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — 5-хлортиадиазолона-2; *2* — 5-бромтиадиазолона-2; *3* — 3-метил — 5-бромтиадиазолон-2; *4* — триазолон-2 (все в кристаллическом состоянии)

связаны водородными связями) следует, однако, связать не с какими либо особенностями тиадиазольных циклов, а, скорее, с наличием в моле-кулах исследованных тиадиазольных производных атома галоида (хлор бром) в положении 5. Очевидно, в кристаллической решетке возникае возможность образования водородных связей типа — NH... Гал., с осво-бождением при этом от участия в таких связях ряда карбонильных групп

Cl
N
NH
O

Интересно, что точно такое же расщепление полосы C = O в кристал-лах проявляется в 3-хлорпиридазоне-6 [5], и таким образом подобное вли

ние атома галоида, обусловленное образованием водородных связей — Н... Гал.,— может, очевидно, иметь в разных классах гетероциклических единений.

Тот факт, что все рассмотренные соединения имеют и в растворах роение, отвечающее таутомерной оксоформе (I), следует не только из нных инфракрасных спектров, но и из данных ультрафиолетовых спек-ов. На рис. 3 и 4 приведены ультрафиолетовые спектры некоторых производных 4-метилтиазола и 5-бромтиадиазола, из которых видно сходство ектров модельных соединений, имеющих заведомо оксостроение, со ектрами исследуемых производных, для которых раньше предполагась оксистроение, и отличие этих соединений от метоксипроизводных.

При рассмотрении инфракрасных спектров 2-меркаптопроизводных тиазола и триазола (рис. 5) следует, прежде всего, отметить отсутствие полос групп SH (в области 2500—2600 $см^{-1}$) и наличие полос в районе 3150—3000 $см^{-1}$, которые, очевидно, должны быть отнесены к группам NH, участвующим в образовании водородных связей.

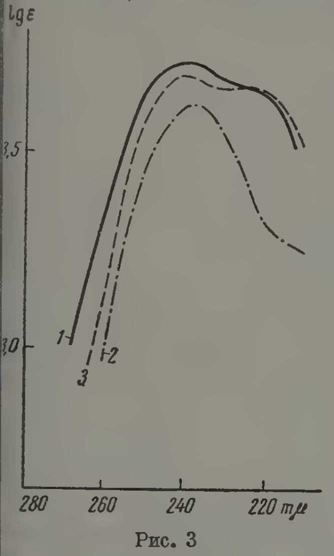


Рис. 3

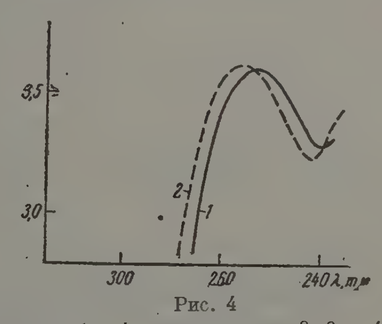


Рис. 4

Рис. 3. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 4-метилтиазолона-2; *2* — 4-метил-2-метокситиазола; *3* — 3,4-диметилтиазолона-2 (все в диоксане)

Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 5-бромтиадиазолона-2; *2* — 3-метил-5-бромтиазолона-2 (в спирте)

Таким образом из инфракрасных спектров следует тионовое (I), а не иольное (II) строение указанных соединений:

```
—N—H            —N
 |               ‖
 C=S             C—SH
/               /
(I)             (II)
```

Инфракрасные спектры 4-метилтиазолтиона-2 и 5-метил-1,3,4-триазолтиона-2 имеют в области 6—10 μ много общего; сравнительно мало интенсивные полосы при 1605—1613 $см^{-1}$ относятся, по-видимому, к колебанию кольцевой двойной связи, интенсивная полоса при 1490—1470 $см^{-1}$ колебанию C—S связи [6].

В растворах соединения также имеют тионовое строение — это наглядно видно из сравнения ультрафиолетовых спектров 4-метилтиазолтиона-2 2-метилмеркапто-4-метилтиазола (рис. 6).

Отличная картина наблюдается в 2,5-димеркаптотиадиазоле. В инфракрасном спектре этого соединения имеется четкая полоса SH (2489 $см^{-1}$), мещенная в область низких частот, одновременно присутствуют и интен-

сивные полосы в районе 3067—2860 *см*$^{-1}$, которые свидетельствуют о н личии группы NH.

Из этих данных вытекает смешанное тион-тиольное строение и диме каптотиадиазол, следовательно, является 5-меркаптотиадиазол-тионом- В этом отношении тиадиазольное соединение полностью подобно соо ветствующему соединению пиридазина, существующему также в смеша ной форме (тион-тиол [5]).

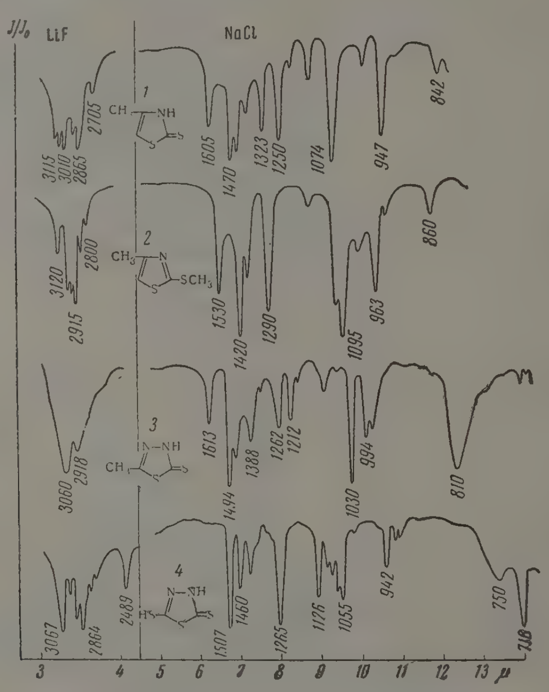


Рис. 5. Инфракрасные спектры поглощения: *1* — 4-метилтиазолтиона-2 (крист.); *2* — 4-метил-2-метилмеркаптотиазола (жидкость); *3* — 5-метилтиадиазолтиона-2; *4* — *5*-меркаптотиадиазолтиона-2 (крист.)

Наличие и в тиадиазольном ряду закономерности, отмеченной ран для *n*-производных пиридазина и фталазина подтверждает правильност представлений об особых свойствах системы

$$\begin{array}{ccccc} -\text{C}- & \text{NH} & - & \text{NH} & -\text{C}- \\ \| & & & & \| \\ \text{X} & & & & \text{X} \end{array}$$

(где X = S или O), в которой каждая из тиокарбониламидных или карб ниламидных групп действует по отношению к другой как сильная ацид фицирующая группа, что вызывает переход протона от одного из атом азота к атому S или O и образованию устойчивой таутомерной формы с гру пировкой $\begin{array}{ccccc} -\text{C}= & \text{NH} & - & \text{NH} & -\text{C}- \\ | & & & & \| \\ \text{XH} & & & & \text{X} \end{array}$, стабилизованной сильной поляризац ей [1,7].

Экспериментальная часть

Инфракрасные спектры были получены при помощи инфракрасного егистрирующего прибора ИКС-11, использовались призмы NaCl и LiF. ещества исследовались в кристаллическом состоянии в виде паст в вазе-иновом масле и полифторуглеводороде, а также в диоксановых рас-орах. Ультрафиолетовые спектры сни-ались на спектрофотометре СФ-4 для астворов веществ в диоксане и спирте.

Синтезы веществ осуществлены сле-ующим образом (названия для соедине-ий даны в соответствии с выявленным ля них в этом исследовании строе-ием*).

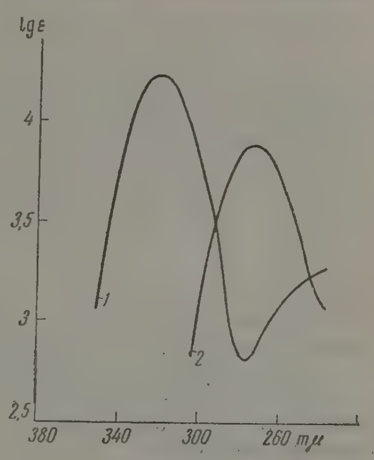


Рис. 6. Ультрафиолетовые спектры поглощения: *1* — 4-метилтиазолтиона-2; *2* — 4-метил-2-метилмеркаптотиазола (в диоксане)

4-Метил-тиазолон-2 получен из ро-нацетона по Черняку [8]. Иглы из ды т. пл. 102—108° (литература 102—03° [8]).

3,4-Диметил-тиазолон-2 и 4-метил-2-етокситиазол получены метилирова-ием соединения 4-метилтиазолона-2 иазометаном в эфире по Ганчу [2]. осле удаления эфира при разгонке в акууме сначала отгоняется метокси-единение (при 59—61°, 17 *мм*, 14% ыход), затем N-метилпроизводное (при 54—160°, 17 *мм*), застывающие в кри-аллы пластинки, т. пл. 49° (из лиг-оина) (литература 49—50°). Мето-сисоединение очищается пропусканием через него водяного пара.

5-Хлор-1,3,4-тиадиазолон-2 получен из 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола изменённому нами методу Штолле и Ференбаха [9] диазотированием, затем разложением монодиазосоединения кипячением его водного рас-ора. Продукт реакции извлечен эфиром, эфир отогнан, и остаток возо-ан. Длинные иглы, т. пл. 104—105° (литература 107°).

Найдено: N 20,32%; Cl 25,87%. C_2HON_2SCl.
Вычислено: N 20,51%; Cl 25,98%.

5-Бром-1,3,4-тиадиазолон-2 не описан в литературе. Вещество полу-ено гидролизом 2,5-дибром-1,3,4-тиадиазола нагреванием с 80%-ной фос-орной кислотой при 150—160° в течение 3 час. При перекристаллизации з воды получены пластинки с т. пл. 106—108°. Выход 52%.

Найдено: N 15,36%; Br 44,32%. C_2HON_2SBr.
Вычислено: N 15,48%; Br 44,14%.

3-Метил-5-бром-1,3,4-тиадиазолон-2 не описан в литературе. Веще-тво получено метилированием предыдущего соединения диазометаном эфирном растворе или же нагреванием с диметилсульфатом при 100° течение 2 час. Бесцветные призмы. Перекристаллизовано из воды т. пл. —73°. Выход 73%.

Найдено: N 14,29%; Br 40,68%. $C_3H_3ON_2SBr$.
Вычислено: N 14,36%; Br 40,98%.

1,3,4-Триазолон-2 синтезирован по Видману [10] из ацетонсемикарба-на нагреванием с муравьиной кислотой. Т. пл. 247—248° (разл.). [Лите-атура 234° (разл.)].

---

* Синтезы тиазольных соединений выполнены В. В. Кушкиным.

4-Метил-тиазолтион-2 получен из аммониевой соли дитиокарбаминов кислоты с хлорацетоном из спирта, призмы т. пл. 87—88° (литература 89-90° [11]).

Соответствующее метил-меркаптосоединение получено метилирован ем йодистым метилом в щелочной среде. Масло. Т. кип. 113—115°/12-14 *мм*.

Найдено: N 9,66%. $C_5H_7NS_2$.
Вычислено: N 9,64%.

5-Метил-1,3,4-триазолтион-2 получен наряду с 2-амино-5-метил-1,3, тиадиазолом при нагревании ацетилтиосемикарбазида в 5%-ном водн растворе едкого натра [12], т. пл. 261—262° (литература 261°).

5-Меркапто-1,3,4-тиадиазолтион-2 синтезирован по методу Буша [1 нагреванием гидразинсульфата с сероуглеродом в водно-спиртовой щело ной среде, т. пл. 167—168° (литература 168°).

Выводы

Исследованием инфракрасных и ультрафиолетовых спектров прои водных тиазола, тиадиазола, триазола показано, что:

1. 2-Оксипроизводные тиазола, тиадиазола и триазола существу в кристаллическом состоянии и в растворах в форме оксосоединений, отличаясь в этом отношении от других α- и γ-оксипроизводных N-гетер циклического ряда.

2. 2-Меркаптопроизводные тиазола и триазола построены подоб оксосоединениям, т. е. имеют тионовое, а не тиольное строение.

3. Между молекулами исследованных оксо-, а также тион-соединени в кристаллическом состоянии осуществляются прочные водородные св зи типа — NH... O = C или — NH... S = C. При наличии в положени 5 электроотрицательных заместителей (галоиды) часть молекул участву в межмолекулярных водородных связях типа N — H... Гал.

4. 2,5-Димеркаптотиадиазол имеет смешанное тионо-тиольное стро ние, т. е. является 5-меркапто-тиадиазол-тионом-2. В этом отн шении соединение подобно *н*-дипроизводным пиридазина и фталаз на, что связано с особенностями системы — CX — NH — NH — CX- где X = S, O.

5. Наличие атома серы в азолах не изменяет те соотношения кислотн и основных свойств таутомерных форм, которые определяют положен таутомерного равновесия в соответствующих гетероциклах, содержащ вместо атома серы группу — CH = CH —.

Химико-фармацевтический институт
им. С. Орджоникидзе
Москва.
Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
4. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Шейнкер и Ю. И. Померанцев, Ж. физ. химии, 30, 79, 19
2. A. Hantzsch, Ber., 60, 2537, 1927.
3. G. Klein, B. Prijs, Helv. chim. acta, 37, 2057, 1954.
4. Ю. Н. Шейнкер, В. В. Кушкин и И. Я. Постовский, Ж. ф химии, 31, 214, 1957.
5. Ю. Н. Шейнкер, Т. В. Гортинская и Т. П. Сычева, Ж. ф химии, 31, 599, 1957.
6. L. J. Bellamy, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Meuthen a. London, 1954, стр. 294.
7. F. Arndt, Rev. Fac. sci. Univ. Istanbul, 9A, 19, 1944.
8. T. Tscherniak, Ber., 16, 348, 1883.

9. R. Stolle, K. Fehrenbach, J. prakt. Chem., 122, 305, 1929.
0. O. Widman, A. Cleve, Ber. **31**, 379, 1898.
1. F. F. Beilstein, 27, 161.
2. M. Girard, C. R., 225, 458, 1947.
3. M. Busch, Ber., **27**, 2518, 1894.

THE TAUTOMERISM OF SOME HETEROCYCLIC DERIVATIVES

VII. THE SPECTRA AND STRUCTURES OF THE OXY- AND MERCAPTODERIVATIVES OF THIAZOLE, THIADIAZOLE AND TRIAZOLE

Yu. N. Sheinker, I. Ya. Postovskiĭ, N. M. Voronina *(Moscow)*

Summary

In a study of the infra-red and ultra-violet spectra of thiazole, thiadiazole and triazole derivatives it has been shown that the 2-oxyderivatives both in the crystalline state and in solutions exist as oxo-compounds, not differing in this respect from the other α- and γ-oxyderivatives of the N-heterocyclic series.

The 2-mercaptoderivatives of thiazole and triazole are analogous in structure to the oxo-compounds; they possess thionic rather than thiolic structures. In the crystalline state stable hydrogen bonds are set up between the molecules of the oxo- and thiono-compounds.

2,5-Dimercaptothiadiazole has a mixed thiono-thiol structure, being similar in this to the p-di-derivatives of pyridazine and phthalazine.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА И УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ $NiO-Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ И ИХ ИЗМЕНЕНИЕ ПРИ ВАРИАЦИИ СОСТАВА И УСЛОВИЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

А. М. Рубинштейн, Ю. А. Эльтеков и К. И. Словецкая

Несмотря на широкое использование бинарных и более сложных катализаторов, содержащих окись алюминия, работ, посвященных изучению влияния состава и условий термической обработки на величины удельной поверхности и на пористую структуру, почти не имеется. Между тем этот вопрос представляет значительный интерес, поскольку величина поверхности и пористая структура являются факторами, наряду с составом, определяющими каталитическую активность и отчасти механические свойства катализаторов. В качестве типичной и используемой в катализе бинарной системы на основе Al_2O_3 мы выбрали систему $NiO-Al_2O_3$ и провели подробное исследование ее адсорбционным методом. Одновременно и параллельно были определены: активность и избирательность действия этих катализаторов при разложении *изо*-C_3H_7OH [1], фазовый состав и рентгеновская структура [2] и магнитные свойства [3]. Комплексное исследование $NiO-Al_2O_3$ представлялось целесообразным ввиду того, что это — катализатор смешанного действия, в котором Al_2O_3— дегидратирующий, а NiO — дегидрирующий компонент, и что $NiO-Al_2O_3$ образуется на одной из генетических стадий приготовления металлического никеля на окиси алюминия [4], и, наконец, потому, что в литературе имеются довольно полные, но несколько разноречивые физико-химические характеристики этой системы, полученные разнообразными методами.

Так в работе Миллигана и Мертена [5] рентгенографически изучался фазовый состав совместно осажденных препаратов $NiO-Al_2O_3$, прокаленных в различных условиях, и была найдена зона аморфных структур в области концентраций NiO от 50 до 70%. Однако в работах [1, 2] было показано, что при несколько отличных и более тщательно контролируемых условиях осаждения аморфные структуры не образуются во всем интервале концентраций NiO от 0 до 100%. Далее, Хилл и Селвуд [6] изучили нанесенные $NiO-Al_2O_3$-катализаторы магнитным методом и показали, что в этой системе при малых концентрациях никеля имеет место валентная индукция, и что максимум каталитической активности восстановленных катализаторов в реакции гидрирования бензола достигается при приблизительно 8% Ni. Магнетохимическое исследование соосажденных $NiO-Al_2O_3$-катализаторов провели Ричардсон и Миллиган [7], рассматривавшие полученные магнитные характеристики с точки зрения изменений дисперсности с составом. В работе [3] также изучались магнитные свойства совместно осажденных $NiO-Al_2O_3$-катализаторов, и полученные результаты были рассмотрены в свете данных о фазовом составе, полученных рентгенографически [2].

Большое количество сведений о физической структуре и активности $NiO-Al_2O_3$-катализаторов следовало дополнить систематическим изучением влияния соотношения компонентов и условий термической обработки на адсорбционные свойства и текстуру (величину поверхности и пористую структуру) катализаторов, осажденных в строго одинаковых условиях, что и сделано в настоящей работе. В ней были подвергнуты исследованию те же образцы катализаторов, что и в работе [1], в которой оценочные определения величин удельной поверхности были произведены по адсорбции паров бензола при 20° С динамическим методом [8], а каталитическая активность и избирательность действия испытывались в реак-

и разложения изопропилового спирта в интервале 230—290° С при ъемной скорости 1 $час^{-1}$. Ниже мы в целях экономии места ограничи-емся приведением данных по активности лишь для одной температуры: лее подробные данные можно найти в статье [1], из которой видно, что е прокаленные при 400° С и выше катализаторы, содержавшие менее мол.% NiO, только дегидратировали изопропиловый спирт, а реакция гидрогенизации становилась заметной лишь при появлении в катализа-рах фазы свободной NiO [2]. Как данные по избирательности действия, к и данные фазового анализа показали, что в исследованных катализа-рах уже при температурах, начиная с 400° и выше, имело место образова-е шпинели $NiAl_2O_4$, чем и объясняется изменение избирательности дей-вия с составом катализаторов.

Экспериментальная часть

Исследованные катализаторы были приготовлены совместным осаждением из есей 10%-ных растворов нитратов Ni и Al 10%-ным раствором аммиака при ком-тной температуре и конечном pH = 8. После отмывки и фильтрования катализа-ры формовали продавливанием через фильеры пресса, сушили при 110° и отдель-е порции катализаторов каждого состава прокаливали при 400, 600, 750°, а в неко-рых случаях — и при 900° С по 7 час. Сечение зерна катализаторов колебалось пределах 1,1—1,3 *мм*. Были приготовлены катализаторы следующего состава:

№ катализатора	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
О, мол. %	0	4	9	14	20	31	40	51	59	100
$_2O_3$, мол. %	100	96	91	86	80	69	60	49	41	0

о было установлено анализом готовых образцов на содержание никеля. Насыпной с катализаторов менялся в незначительной степени и был равен 0,8—0,9 в зави-мости от условий термической обработки.

Для адсорбционных опытов навески катализаторов варьировали от 0,1 до 0,7 *г* зависимости от чувствительности кварцевых пружинных весов. Перед измерениями вески выдерживали до достижения постоянного веса в высоком вакууме в течение —4 дней при постепенном повышении температуры до 300°.

Адсорбционные опыты проводились на вакуумной установке с кварцевыми спи-льными весами типа весов Мак-Бена и Бакра: чувствительность большей части сов составляла $2 \cdot 10^{-3}$ *г/мм*, а нескольких 4 и $6 \cdot 10^{-3}$ *г/мм*. Конструкция установки зволяла изучать одновременно 12 катализаторов.

Отсчет растяжения спиралей, а также положения менисков ртути в U-мано-тре, производился при помощи катетометра, изготовленного на основе вертикаль-го оптиметра. Воспроизводимость отсчетов таким катетометром колебалась в пре-лах от 0,02 до 0,03 *мм*. Давление паров в рабочей части установки измеряли помимо -манометра еще и манометром Мак-Леода. Чтобы устранить влияние смазки, краны рабочей части установки были заменены на ртутные затворы.

Нижние части адсорбционных гильз, в которых находились кварцевые весы, были пущены в водяную ванну, через которую непрерывно циркулировала вода, пода-емая ультратермостатом по Гепплеру. Таким образом навески катализаторов были рмостатированы, причем точность термостатирования при 20° С превышала 0,1° С.

В качестве адсорбата был взят криоскопический бензол без тиофена. Предва-ительно трижды вымороженный бензол, залитый в отросток установки, обезгажи-ался многократным повторением цикла: замораживание, откачка, плавление.

Изотермы адсорбции паров бензола исследованными катализаторами пределены при 20° С во всем интервале относительных давлений вплоть о $p/p_s = 1$. На рис. 1—4 представлены изотермы адсорбции, полученные ля серий катализаторов, подвергавшихся прокаливанию при различных емпературах. Для удобства рассмотрения изотерм, каждая последующая з них смещена по оси ординат по отношению к предыдущей на один и от же интервал, соответствующий 1 *ммоль/г* в правой и 0,2 *ммоль/г* в левой асти графика.

Как видно из рис. 1—4, все изотермы характеризуются S-образной ормой и петлей гистерезиса, присущей пористым катализаторам. С рос-

том температуры прокаливания катализаторов наблюдается падск величин адсорбции в области небольших относительных давлений ($p/p_s \approx 0{,}25$) и смещение петли гистерезиса в сторону $p/p_s = 1$. При эт увеличивается крутизна десорбционных ветвей петли гистерезиса и умен шаются размеры горизонтальных участков изотерм в области больш относительных давлений. Резко выпадает из общей последовательнос изотерма адсорбции паров бензола на чистой NiO: количество поглощс ного бензола при низких p/p_s мало и, даже при $p/p_s = 0{,}75$ соста ляет всего лишь 0,5 *ммоль/г*, однако вблизи $p/p_s = 1$ оно увеличивает скачком до 6 *ммоль/г*.

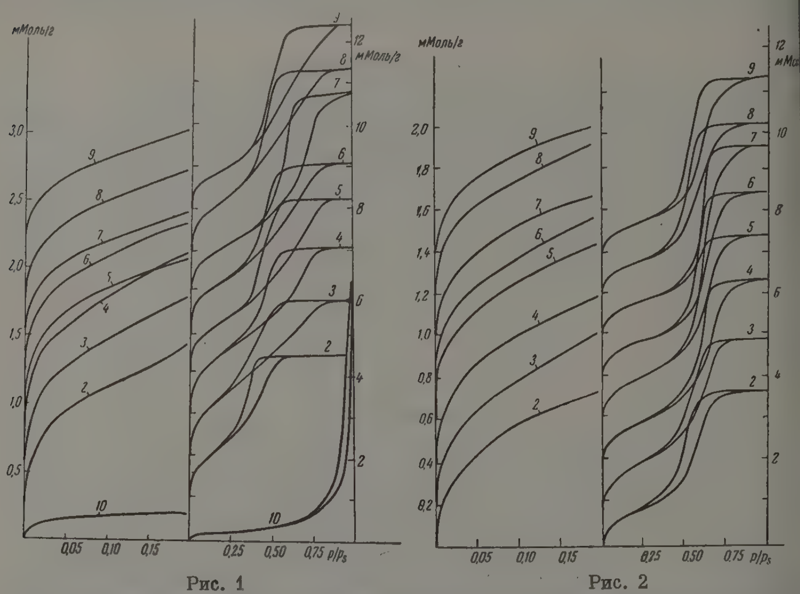


Рис. 1. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С катализаторами, прокаленны при 400° С. Здесь и далее до рис. 4 слева приведен начальный участок изотермы $p/p_s = 0{,}2$; нумерация кривых соответствует номеру катализатора.

Рис. 2. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° С катализаторами, прокаленны при 600° С

Из полученных изотерм по методу БЭТ были рассчитаны величин удельных поверхностей s, причем площадь, занимаемая молекулой бе зола в плотном монослое, была принята равной 41 Å². Уравнение Б для изученных катализаторов выполняется в пределах p/p_s от 0,03 0,28, причем константа C этого уравнения для всех образцов колеблет в пределах от 20 до 60.

По термодинамическому уравнению капиллярной конденсации $A_a da$ $= -\sigma' ds'$ [9], где A_a — работа адсорбции в *эрг/см²*, a — величина адсор ции в *ммоль/г*, σ' — поверхностное натяжение адсорбата, были опред лены величины адсорбционной пленки s', образуемой к началу капи лярной конденсации (к началу гистерезиса на изотермах).

Общий объем пор V_s определяли по горизонтальному участку изоте в области высоких относительных давлений ($p/p_s = 0{,}9$); полученн значения V_s не превышали 0,4 *см³/г*.

Из десорбционных ветвей изотерм по уравнению Кельвина были в числены кривые распределения пор по диаметрам d; расчет производил

з поправки на толщину адсорбированного слоя. Эффективные диаметры р d были рассчитаны также из значений V_s и s по уравнению (для линдрических пор) $d = 4V_s/s$, причем эти величины удовлетворительно впали с рассчитанными по уравнению Кельвина.

Исходя из допущения, что при формировании катализатора в виде дрозоля образуются шаровидные частицы, которые слипаясь образуют оричную структуру (текстуру) катализатора, сохраняющуюся в высуенном геле, можно было оценить размеры этих шаровидных частиц по рмуле $D = 6/s\delta$, где δ — истинная плотность геля, а s — величина ельной поверхности в $см^2/г$. При расчете величин D значения δ были ределены из рентгеноструктурных данных работы [2].

Величины V_s, s, s', d, δ и D, вместе с данными по активности (дегидрация *изо*-C_3H_7OH) приведены в таблице.

руктурные характеристики $NiO—Al_2O_3$-катализаторов по данным адсорбционных измерений

№ катализатора	Общий объем пор V_s, см/г	Уд. поверхность, $м^2/г$		Диаметр пор d, Å		Истин. плотность, δ	Линейн. размеры частиц D, Å	Каталитич. активность, A
		s	s'	по ур-нию Кельвина	по ур-нию $d = \frac{4V_s}{s}$			
Катализаторы, прокаленные при 400°								
1*	—	284	—	—	—	—	40	33,0
2	0,30	234	188	33	51	3,71	68	40,0
3	0,32	341	155	41	38	3,75	51	46,0
4	0,35	321	181	51	40	3,80	49	36,5
5	0,37	248	202	46	54	3,91	62	24,5
6	0,36	246	176	50	52	4,13	59	17,2
7	0,42	208	142	78	74	4,31	67	(13)
8	0,38	227	141	52	61	4,48	59	—
9	0,38	187	170	56	86	—	—	—
10	0,55	40	—	~400	550	7,45	200	—
Катализаторы, прокаленные при 600°								
2	0,32	171	156	60	74	3,72	94	37,5
3	0,34	183	158	62	75	3,78	87	85,0
4	0,38	176	171	94	82	3,82	95	86,5
5	0,39	184	150	86	84	3,92	83	44,5
6	0,39	164	141	80	94	4,15	88	33,5
7	0,40	153	102	94	106	4,32	91	27,3
8	0,36	160	176	68	91	4,48	83	—
9	0,37	147	159	68	111	—	—	—
Катализаторы, прокаленные при 750°								
1*	—	135	—	—	—	—	55	49,2
2	0,29	131	133	68	88	3,74	123	58,7
3	0,34	120	123	98	114	3,66	130	79,8
4	0,38	97	100	140	156	3,83	161	63,0
5	0,37	132	153	100	113	3,93	115	50,6
6	0,36	127	134	90	114	4,16	113	54,7
7	0,40	110	112	100	145	4,32	126	33,6
8	0,35	129	126	80	110	4,51	103	—
9	0,35	111	121	80	127	—	—	—
Катализаторы, прокаленные при 900°								
6	0,31	72	80	108	170	4,13	200	—
8	0,30	60	80	100	210	4,54	230	—
9	0,20	66	70	90	184	—	—	—

* По ранее сделанным определениям.

Активность катализаторов № 8 и 9 не приведена, так как они только дегидратировали, но и дегидрировали изопропиловый спирт. А тивность катализаторов, прокаленных при 900°, не определялась.

Обсуждение результатов

Полученные результаты характеризуют количественно только катал заторы, приготовленные в описанных выше условиях. В иных услови осаждения гидроокисей, очевидно, получатся более или менее отличн от наших исходные структуры. Можно полагать, что наблюденные закон мерности изменений s, d, D и $V_в$ с составом и условиями термической обр ботки сохранятся, но количественно эти изменения, возможно, буд сильно отличаться от наблюденных в настоящей работе. О возможнос указанных различий свидетел ствует, например, упомянутое начале статьи расхождение резул татов, полученных в работах [1, и в работе [5].

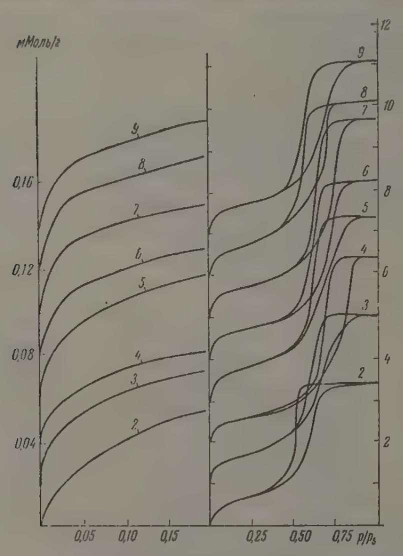


Рис. 3. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° катализаторами, прокаленными при 750° С

Для удобства рассмотрения п лученные данные представле графически на рис. 5, на которо каждой из кривых указана темп ратура прокаливания катализат ров данной серии. При рассмотр нии кривых видно, что в облас концентраций NiO в катализатор от 5 до 20 мол.% имеется яс выраженный экстремум. В этой о ласти общий объем пор $V_в$ лине но возрастает с концентраци NiO; величина удельной поверхн сти s проходит через максимум п 10—15 мол.% NiO у прокаленн при 400° катализаторов, а у пр каленных при 600 и 750° через м нимум, впрочем слабо выраже ный. То, что при низшей темпер туре прокаливания s проходит ч рез максимум легко можно объя нить взаимным защитным де ствием от кристаллизации: при осаждении $Ni(OH)_2$ и $Al(OH)_3$ взаим препятствуют укрупнению частиц, и это защитное действие проявляет весьма сильно даже при небольших концентрациях второго компонен При 400° спекание и рекристаллизация еще не настолько сильны, что их действие устранило результаты взаимной защиты. Однако при бол высоких температурах — при 600° С, и особенно при 750°, эти процес настолько интенсивны, что величины удельной поверхности сильно уме шились — более сильно, чем это имело место при соответствующих изм нениях режима термической обработки катализаторов с бо́льшим соде жанием NiO. Описанные изменения позволяют сделать вывод о распре лении частиц по размерам: катализаторы с содержанием NiO до 20 мол. после прокаливания при 400° содержали значительную долю весьма ме ких, метастабильных кристаллов, по размерам значительно меньших, ч среднестатистическая их величина D или рентгенографически определя мый линейный размер. Спекание при 600 и 750° С заключалось в увел чении размеров более крупных частиц за счет материала наиболее мелк метастабильных частиц, большинство которых при этом исчезало, приво к наблюденному уменьшению s, более сильному при 750, чем при 600°

С такой интерпретацией сделанных наблюдений согласуются и изме-
ния V_s, d и D в этом же интервале концентраций NiO. Действительно,
и исчезновении наиболее мелких и увеличении среднего размера оста-
ихся кристалликов в процессе спекания, в первую очередь, должны
езать тонкие поры, а в
ультате увеличения диа-
ра пор должно происхо-
ть увеличение общего
ема пор. Все эти измене-
и и происходили в изучен-
х катализаторах, как это
но по рис. 5.

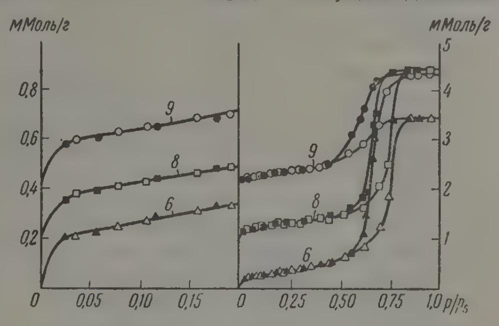
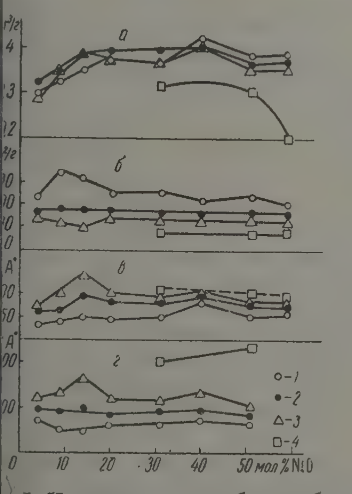


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров бензола при 20° катализаторами, прокаленными при 900° С

Следует добавить, что из-
кенное выше объяснение
тремума на кривых нахо-
подтверждение еще и в
дующем. Во-первых, для
разцов, прокаленных при
°, величины, характери-
ющие адсорбционную
нку s' (таблица), оказались меньшими, чем соответствующие величины
льной поверхности s, а в случае катализаторов, прокаленных при бо-
высоких температурах, s и s' практически совпадали по величине,
свидетельствует об образовании более широких пор в этих условиях.



. 5. Изменение: *а* — общего объ- пор V_s; *б* — величины удельной ерхности s; *в* — эффективного диа- ра пор d и r—размера частиц D ависимости от состава катализа- ов и температуры их прокалива- (1 — 400; 2 — 600; 3 - 750; 4 — 900° С)

Во-вторых, рассчитанные из адсорб-
ционных данных величины D хорошо
совпали с определенными рентгеногра-
фическими [2] из расширения дифрак-
ционных линий: если отбросить экстре-
мальные точки, то видно, что размеры
частиц D (из адсорбционных данных)
почти не зависят от состава катализа-
торов и у образцов, прокаленных при
400°, равны 60 Å, у прокаленных при
600° — 90 Å, при 750° — 120 Å и при
900° — 210 Å. Рентгенографические из-
мерения дали соответственно значения
40—70 Å для 400 и 600°, 55—110 Å для
750° и 65—220 Å для 900°.

Экстремальная область на кривых
рис. 5 совпала с оптимумом соотноше-
ния состав — активность, обнаружен-
ным в работе [1] при 5—15 мол. % NiO,
и с особыми областями на кривых со-
став — магнитные свойства (магнитный
момент и константа Вейса) [3]. Таким
образом можно отметить, что различные
методы дали хорошо согласующиеся
результаты и независимо друг от друга
подтвердили особые свойства катализа-
торов в области концентрации NiO до
15—20 мол. %.

При рассмотрении дальнейшего хода кривых V_s, s, d и D видно, что
ли не считать некоторых отклонений при 40 мол. % NiO) точки удовле-
рительно укладываются на прямые, т.е., что в интервале 20—60 мол. %
) соотношение компонентов катализатора не оказывает существенного
ияния на структуру, определяемую адсорбционным методом, и что кри-
е для различных температур прокаливания катализаторов в первом

приближении смещены параллельно друг другу. Причины наблюден отклонений при 40 мол.% NiO не вполне ясны. Однако необходимо им в виду, что фазовый анализ показал, что катализаторы с содержан NiO до 50 мол.% однофазны и представляют твердый раствор NiA и γ-Al_2O_3, тогда как фаза свободной NiO рентгенографически обнару вается, только начиная с 51 мол.% NiO [2]. При 51% NiO катализа состоит из шпинели $NiAl_2O_4$ и фазы свободной NiO. Однако данные по бирательности действия при разложении изопропилового спирта (NiO характерна дегидрогенизация, для Al_2O_3 и шпинели — дегидрата показывают [1], что фаза NiO, по-видимому, еще недостаточно окристал зованная или в очень малой концентрации, не обнаруживаемой структ ным анализом, начинает появляться в катализаторах уже при 40 мол NiO, возможно, из-за недостаточной продолжительности прокалива при указанных температурах: катализаторы с 40 мол.% NiO наряду с гидратацией, представляющей основную реакцию на них, вызываю незначительную дегидрогенизацию.

Некоторые отклонения при 40 мол.% NiO от в общем приблизител линейного хода кривых с изменением содержания NiO в обсуждаемом тервале состава, по-видимому, зависят отчасти именно от изменения зового состава. С другой стороны, несомненно, играло роль и то, что соотношении 40 мол.% NiO — 60 мол.% Al_2O_3 исходный катализа содержал кристаллы несколько большего размера, чем при ближайш меньшей и большей концентрациях NiO.

Из приведенных измерений (таблица) видно, что удельная поверхно чистой NiO невелика — 40 $м^2/г$ после прокаливания при 400°. Поэт при приближении к 100% NiO должна существовать вторая облас в которой резко проявляется взаимное защитное действие от кристал зации. В этой области увеличение s и уменьшение размеров кристал NiO должно происходить в результате диспергирующего действия Al которая в этой области концентраций становится уже не основным ком нентом, а добавкой. Мы не исследовали катализаторы, содержащие бо 60 мол.% NiO, так как из ряда работ [1, 4, 10] известно, что для полу ния активных катализаторов столь высокие концентрации NiO соверше не требуются. Однако, исходя из величин удельных поверхностей чис NiO и Al_2O_3 (таблица), можно с достаточными основаниями ожидать, по мере приближения к 100% NiO величины s будут по сравнению с н денными в настоящей работе падать, а d, D и V_s увеличиваться.

В таблице приведены данные по активности в форме степени дегид тации *изо*-C_3H_7OH за одно пропускание в одинаковых условиях над оди ковыми объемами катализаторов. Наблюдаемый оптимум активности обусловлен различиями в величине удельной поверхности образцов с р личным содержанием NiO, а является действительно оптимумом по сост катализаторов, так как показано [1], что при определении удельной тивности в форме активности 1 $м^2$ поверхности, т. е. при исключении вл ния величины s, этот оптимум сохраняется при всех температурах ката тических опытов.

Выводы

Исследованы изменения величины удельной поверхности s, общ объема V_s и эффективного диаметра d пор, а также размеров частиц NiO—Al_2O_3-катализаторов под влиянием изменения молярного соотноше компонентов и условий термической обработки (400—900°), и показа что наибольшие изменения этих структурных характеристик имеют ме при концентрации NiO в катализаторах от 5 до 15—20 мол.%. Показа что имеется параллелизм в изменении каталитических свойств и хара ристик, определяемых адсорбционными методами. Экстремумы s, d, D и

бласти содержания NiO в катализаторах до 20 мол. % обсуждены с точки ния взаимного защитного действия при кристаллизации, оказываемого компонентами друг на друга.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
4.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин и Н. А. Прибыткова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 814, 1958.
А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, Л. Д. Креталова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 929, 1958.
А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1054, 1958.
Н. Д. Зелинский, Собрание трудов. т. 3, Изд-во АН СССР, М., 1955.стр. 73; Ber., 57, 667, 1924.
W. O. Milligan, L. Merten, J. Phys. Chem., 50, 465, 1946.
F. N. Hill, P. W. Selwood, J. Amer. Chem. Soc., 71, 2522, 1949.
W. O. Milligan, J. T. Richardson, J. Phys. Chem., 59, 9, 1955.
А. М. Рубинштейн, А. А. Слинкин, В. А. Афанасьев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 31, 1957.
А. В. Киселев, Сборник «Методы исслед. высокодисперсных и пористых тел», Изд-во АН СССР, 1953, стр. 90.
А. М. Рубинштейн, Ж. физ. химии, 13, 1271, 1939.

THE POROUS STRUCTURE AND SPECIFIC SURFACE AREA OF $NiO-Al_2O_3$ TALYSTS AND THE VARIATION OF THESE PROPERTIES WITH CHANGES IN COMPOSITION AND THERMAL TREATMENT

A. M. Rubinshtein, Yu. A. El'tekov* and *K. I. Slavetskaya (Moscow)

Summary

A study has been made of the changes in the specific surface s, total volume V_s and ective pore diameter d as well as particle size D of $NiO - Al_2O_3$ catalysts caused by nges in the component ratio and condition of thermal treatment. The greatest change these structural characteristics has been shown to take place for a concentration of O in the catalyst from 5 to 15—20 mole%. The change in catalytic properties has en shown to parallel the characteristics as determined by adsorption methods. The extnums of s, d, D and V_s in the region of NiO content in the catalyst of up to 20% ve been examined from the standpoint of the mutual protective action of the comnents during crystallization.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ВЛИЯНИЕ ПЕРИОДА КАПАНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ПОЛУВОЛН МАРГАНЦА И ВЫЧИСЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ ТОКА ОБМЕНА МАРГАНЦА

А. Г. Стромберг и К. Р. Воронова

Теория замедленного разряда-ионизации [1], развитая одним из на для случая амальгамного капельного электрода [2, 3], позволила удов. творительно объяснить ряд опытных фактов: различие анодного и к тодного потенциалов полуволн и отличие угловых коэффициентов обе волн от теоретического значения (для необратимых волн) [4]; отличие ст ционарного потенциала амальгамного капельного электрода от равнов ного [5, 6]; влияние поверхностно-активных веществ на электродные пр цессы [7, 8]; влияние концентрации комплексообразователя на анодн и катодный потенциалы полуволн [9,10].

Целью настоящей работы является дальнейшее развитие теории зам ленного разряда-ионизации для выделения на ртути металлов, образу щих или не образующих амальгаму с ртутью, и проверка теоретическ соотношений на примере влияния периода капания на потенциал полув ны марганца и определения для него плотности тока обмена. Соглас литературным данным [11], марганец относится к числу металлов практ чески не растворимых (или очень слабо растворимых) в ртути.

В литературе [12,13] имеются отрывочные указания на изменение п тенциала полуволны марганца с периодом капания ртутного капельно электрода. Однако детально этот вопрос не исследовался и не получил е теоретического объяснения.

Теоретическая часть

Рассмотрим разряд на ртутном капельном электроде простого иона м талла (более отрицательного чем ртуть) из раствора, содержащего избыт индифферентного электролита. Пусть ток обмена достаточно мал и при ра смотрении полярографической волны скоростью обратного процес (ионизации) можно пренебречь. Тогда согласно теории замедленного ра ряда-ионизации [1] сила тока будет определяться скоростью разряда ио [2]*

$$i = k_I c_1' e^{-(\alpha/b')\varphi},$$

где k_I — константа скорости процесса разряда при потенциале φ, равн условному нулю ($\varphi = 0$); c_1' — концентрация ионов металла в раство вблизи поверхности электрода*; α — коэффициент разряда ($\varphi < 1$); b' $= RT/zF = 0{,}0592/2{,}303z$ (при 25° С); φ — потенциал электрода; z — чи ло электронов, принимающих участие в электродном процессе, на од ион.

При равновесном потенциале скорости разряда и ионизации рав между собой и равны току обмена:

$$i_0 = \overrightarrow{i} = \overleftarrow{i} = k_I c_1 e^{-(\alpha/b')\varphi_p},$$

* Для простоты считаем в уравнении (1) и последующих (3), (7), (8) и дру активности равными концентрациям.

i_0 — ток обмена в μА, $\vec{i}$ и $\overleftarrow{i}$ — скорости разряда и ионизации; c_1 — кон-
трация ионов металла в глубине раствора *мг-ион/л*; $\varphi_р$ — равновесный
енциал.

Может возникнуть сомнение в физической обоснованности выражения
а обмена через равновесный потенциал при выделении ионов посто-
них металлов на ртутном электроде. Однако с термодинамической точ-
зрения этот случай легко обосновать. При соприкосновении с раствором
ть окисляется следами кислорода воздуха, растворенного в растворе,
небольшое количество ионов одновалентной ртути переходит в рас-
р. Это подтверждается опытными данными; так, например, при сопри-
новении ртути с раствором хлористого калия концентрация ионов рту-
по-видимому, достигает величины, определяемой величиной произве-
ия растворимости каломели ($2 \cdot 10^{-18}$), так как потенциал ртутного
ктрода в растворе KCl очень близок к равновесному потенциалу элек-
да второго рода $Hg|Hg_2Cl_2$ (тв), Cl^- при данной концентрации KCl
астворе. При наличии в растворе также ионов другого металла, более
ктроотрицательного по сравнению с ртутью (например, марганца),
анавливается равновесие $Mn^{2+} + 2Hg \rightleftarrows Mn + Hg_2^{2+}$. При этом часть
мов металла выделяется на ртути. Концентрация (активность) выде-
ных атомов металла определяется из условия равенства обоих элек-
дных потенциалов*:

$$\varphi_{Mn, Mn^{2+}} = \varphi_{HgCl_2, Cl^-}.$$

В случае марганца эта величина хотя и очень мала, но даже в такой
центрации (активности) атомов марганца в амальгаме достаточно,
бы можно было говорить о токе обмена и равновесном потенциале мар-
ца на ртутном капельном электроде. Аналогичные рассуждения приме-
ны и для других ионов металла в растворе.

При протекании электродной реакции (процесс разряда) концентрация
ов металла в растворе вблизи поверхности ртутного капельного элек-
да уменьшается. Считая приближенно, что в процессе диффузии вблизи
ерхности электрода устанавливается линейный градиент концентрации
ов металла, получим

$$\vec{i} = k_1 (c_1 - c_1'), \tag{3}$$

k_1 — коэффициент пропорциональности в уравнении волны: $I = k_1 c_1$,
- диффузионный ток (высота волны). Отсюда

$$c_1' = c_1 \frac{I - i}{I}. \tag{4}$$

Из уравнений (1) и (4) получим

$$\varphi = \varphi_{1/2} - \frac{b}{\alpha} \lg \frac{i}{I - i} \tag{5}$$

$$\varphi_{1/2} = \frac{b}{\alpha} \lg k_1 k_1^{-1}. \tag{6}$$

етим, что при выводе формулы (5) не делалось никаких предположений
оведении металла, выделенного на электроде (так как обратный про-
с ионизации не рассматривался). Таким образом формула (5) справед-
а независимо от того, растворим или не растворим металл в ртути. При
м следует напомнить, что формула (5) справедлива только в предполо-
нии достаточной необратимости электродного процесса [2, 3].

---

* Или из условия $E^0 = b \lg k_c$, где E^0—нормальная э.д.с. цепи $Mn|Mn^{2+}||Hg^{2+}{}_2|Hg$;
– константа равновесия.

При дальнейших рассуждениях мы предположим сначала, для прос ты, что металл растворим в ртути (т. е. образует с ртутью амальгам

Выразим константы k_{I} и k_1 через другие величины. Для тока обме между амальгамой и простыми ионами металла в растворе имеем выраж ние [2, 3]:

$$i_0 = j_0^0\, \bar{s}\, c_1^{\beta} c_2^{\alpha},$$

где j_0^0 — нормальная плотность тока обмена между атомами металла амальгаме и простыми ионами металла в растворе (при $\bar{s} = 1$ *см*², $c_1 = 1$ *мг-ион/л* и $c_2 = 1$ *мг-атом/л*); $\bar{s} = 0{,}0051\ (m\tau)^{2/3}$ — средняя повер ность ртутного капельного электрода [12]; m — скорость вытекания рт ти из капилляра *мг/сек*; τ — период капания *сек*; c_2 — концентрац атомов металла в амальгаме *мг-атом/л*; α и β — коэффициенты разр да и ионизации, причем $\alpha + \beta = 1$.

Равновесный потенциал амальгамы дается термодинамическим выраж нием:

$$\varphi_{\text{p}} = \varphi^0 + b \lg \frac{c_1}{c_2},$$

где φ^0 — стандартный потенциал амальгамы.

Подставляя (7) и (8) в (2), получим

$$k_{\text{I}} = j_0^0 \bar{s} e^{-\frac{\alpha}{b'}\varphi^0}.$$

Для константы k_1 в уравнении диффузионного тока имеем выраж ние [12]

$$k_1 = k_{\text{д}} L; \qquad (1$$

$$k_{\text{д}} = 605\, z D^{1/2}; \qquad (1$$

$$L = m^{2/3} \tau^{1/6}, \qquad (1$$

где $k_{\text{д}}$ — константа (катодного) диффузионного тока; D — коэффицие диффузии иона (марганца) *см²/сек*; L — характеристика капилляра.

Подставляя (9) и (10) в (6), получим

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 + \frac{b}{\alpha} \lg (j_0^0 k_{\text{д}}^{-1}) (\bar{s} L^{-1}). \qquad (1$$

Учитывая указанные выше зависимости величин $\bar{s}$ и L от периода к пания, имеем

$$\bar{s} L^{-1} = 0{,}0051\ \tau^{1/2}. \qquad (1$$

Отсюда для зависимости потенциала полуволны от периода капан получаем выражение:

$$(-\varphi_{1/2}) = A - B \lg \tau, \qquad ($$

где

$$B = \frac{1}{2} b_{\text{оп}} = \frac{b}{2\alpha} = \frac{0{,}0296}{z\alpha} \quad (\text{при } 25^\circ\,\text{C}) \qquad ($$

и

$$A = -(\varphi_{1/2})_{\tau=1} = -\varphi^0 - \frac{b}{\alpha} \lg 0{,}0051\ j_0^0 k_{\text{д}}^{-1}. \qquad ($$

Таким образом в случае справедливости сделанных выше предполож ний о механизме необратимой волны на ртутном капельном электр потенциал полуволны должен линейно зависеть от логарифма пери капания с угловым коэффициентом, равным половине углового коэф

…нта волны. При этом с увеличением периода капания потенциал полу…ны должен становиться более положительным. Следует отметить, что …ласно уравнениям (14) — (17) потенциал полуволны не зависит от мас… ртути m, вытекающей из капилляра в единицу времени (от скорости …текания ртути).

Из формулы (17) можно вычислить нормальную плотность тока обмена …жду амальгамой металла и ионами металла в растворе, если подставить …ее известные из таблиц или опыта величины A, $k_д$ и $\varphi^0 = \varphi^0_{ам}$:

$$\lg j_0^0 = \frac{\alpha}{b}\left[(\varphi_{1/2})_{\tau=1} - \varphi^0\right] + \lg 196 k_д. \tag{18}$$

…личина A, в соответствии с формулой (15) и (17), определяется как …тенциал полуволны с обратным знаком при периоде капания $\tau = 1$ сек.; …личина $k_д$ вычисляется из формулы (10); и вместо величины $\varphi^0 = \varphi^0_{ам}$ …дует в рассматриваемом случае металла, растворимого в ртути, под…вить величину стандартного потенциала амальгамы металла $\varphi_{ам}$, …торая связана со стандартным потенциалом чистого металла $\varphi^0_м$ из…стным термодинамическим соотношением:

$$\varphi^0_{ам} = \varphi^0_м + 2{,}3\frac{RT}{zF}\lg f_{нас}\, c_{нас} - E_S, \tag{19}$$

… $c_{нас}$ — растворимость металла в ртути при данной температуре; $f_{нас}$ — …эффициент активности насыщенной амальгамы; E_S — э. д. с. концен…ационной цепи, составленной из чистого металла и его насыщенной …альгамы, погруженных в раствор ионов этого металла *.

В таблицах приводится обычно значение $\varphi^0_м$. Поэтому для вычисления … по формуле (19) нужно знать величины $f_{нас}$, $c_{нас}$ и E_S.

Рассмотрим теперь другой случай, когда металл, выделяющийся на …ути, не растворяется в ртути (т. е. не образует с ней амальгамы). …гда в формулах (7) и (8) нужно считать концентрацию атомов металла, …деленных на поверхности ртутной капли, постоянной величиной, …вной концентрации атомов в чистом металле ($c_2 = \text{const}$), и вместо …х формул получим

$$i_0 = j_0^0\,\bar{s}\,c_1^{\beta} \tag{20}$$

$$\varphi_р = \varphi^0 + b\lg c_1, \tag{21}$$

… j_0^0 — нормальная плотность тока обмена между чистым металлом и …нами металла в растворе (при $\bar{s} = 1$ *см*^{2}, $c_1 = 1$ *мг-ион/л* и $c_2 = \text{const}$) …$\varphi^0 = \varphi^0_м$ — стандартный потенциал чистого металла в данном растворе.

Подставляя в формулу (18) значения $A = -(\varphi_{1/2})_{\tau=1}$, $k_д$ и $\varphi^0 = \varphi^0_м$, …учим в рассматриваемом случае (металл не растворяется в ртути) …ичину нормального тока обмена между чистым металлом и простыми …ами металла в растворе.

В заключение заметим еще следующее. При рассмотрении формулы …) на первый взгляд может показаться, что при подстановке в фор…у вместо φ^0 стандартного электродного потенциала чистого металла … получим величину нормальной плотности тока обмена для чистого

* Если твердая фаза в равновесии с насыщенным раствором амальгамы является …ым металлом, то $E_S' = 0$.

металла, погруженного в раствор его простых ионов, независимо того, в каком состоянии находятся атомы металла после выделения ртути. Однако такой вывод является неправильным, так как величи потенциала полуволны $(\varphi_{1/2})_{\tau=1}$, как видно из формулы (6), зависит константы скорости разряда k_1, а следовательно, и от энергии акти ции процесса

$$M^{z+} + ze \rightarrow M.$$

Поэтому константа скорости разряда k_1, а следовательно, и пот циал полуволны $(\varphi_{1/2})_{\tau=1}$ и нормальная плотность тока обмена буд конечно, зависеть от того, в каком состоянии находятся атомы метал на поверхности ртутного электрода — в виде слоя чистого металла (в сл чае не растворимого в ртути металла) или в виде раствора этих атом в ртути. В связи с этим для металла, образующего амальгаму с ртут мы, очевидно, не получим правильного значения нормальной плотнос тока обмена на чистом металле при подстановке в формулу (18) ст дартного электродного потенциала чистого металла.

Экспериментальная часть

Для проверки теоретического уравнения (15) нами были проведе опыты по изучению необратимых полярографических волн марганца п различных периодах капания. Для сравнения изучались также обратим полярографические волны кадмия.

Ртутный капельный электрод поляризовался относительно насыщенного ка мельного электрода, отделенного от испытуемого раствора агар-агаровой перем кой (3%-ный агар-агар на полунасыщенном растворе хлористого калия), при помо визуального полярографа. Сила тока измерялась при помощи зеркального галь нометра типа М 21/2 с чувствительностью около 10^{-9} А/мм/м и большим перио колебания ($T \sim 20$ сек.). Потенциал ртутного капельного электрода измерялся помощи потенциометра ППТВ-1 относительно другого насыщенного каломельн электрода, отделенного от испытуемого раствора сифоном с закрытым краном (смазки) и капиллярной трубкой, расположенной вблизи ртутной капли. Как пра ло, значения потенциала, измеренные при помощи полярографа и потенциомет не различались более чем на 0,001—0,002 V.

Растворы марганца имели состав: 10^{-3} *M* $MnCl_2$, 1,0 *M* KCl и 0,005% желати Растворы кадмия имели состав: 10^{-3} *M* $CdCl_2$, 1,0 *M* KCl и 0,005% желатины.

Полярографические волны марганца и кадмия изучались при различных пер дах капания ртутного капельного электрода в интервале от 1,2 до 13 сек. Для эт применялись три разных капилляра и разная высота ртутного столба с каждым кап ляром. Температура растворов 19—20° С.

Результаты опытов приведены на рис. 1—4. Среднее значение угло го коэффициента волны марганца в наших опытах равно $b_{оп} = 0{,}040$ $\pm 0{,}003$ вместо теоретического значения для обратимого процес $b = 2{,}3\,RT/zF = 0{,}0291$ (при 20° С). Это указывает на необратимость во ны марганца, т. е. на то, что электродный процесс восстановления марга ца на ртутном капельном электроде лимитируется не только процесс диффузии, но также и другой замедленной стадией электродного процес Мы полагаем, что этой стадией является процесс разряда-ионизации. По тверждением этого предположения является, во-первых, то, что опытн точки в координатах $(-\varphi_{1/2})$ и $\lg\frac{i}{I-i}$ удовлетворительно располагают в соответствии с уравнением (5) на прямых линиях во всем интерва $\lg\frac{i}{I-i}$ от $\bar{1},0$ до 1,0 для всех волн марганца. При этом, в соответств с уравнением (5), коэффициент разряда $\alpha = 0{,}75$ и коэффициент иони ции $\beta = 1 - \alpha = 0{,}25$.

Подтверждением этого предположения является, во-вторых, завис мость потенциала полуволны марганца от периода капания. Из рис.

дно, что опытные точки удовлетворительно располагаются вокруг теоретической прямой [см. формулу (15)], проведенной в соответствии с формулой (16) под углом

$$\beta = \frac{1}{2} b_{оп} = \frac{1}{2} 0{,}040 = 0{,}020.$$

Только при малых периодах капания ($\tau < 2$ сек.) наблюдается небольшое отклонение опытных точек от теоретической прямой. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что при малых периодах капания нарушается нормальная диффузия ионов через диффузионный слой из-за сильного

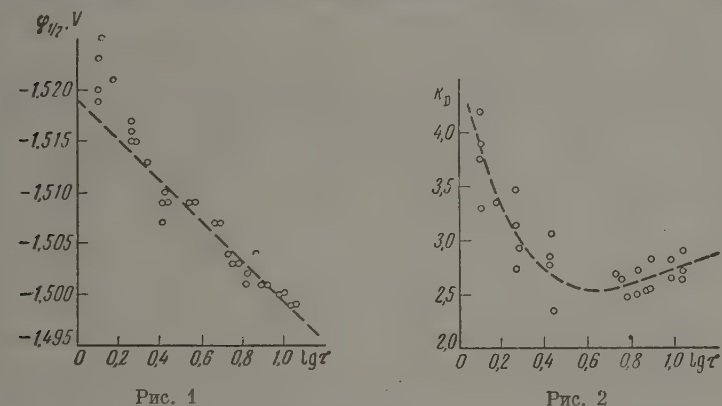


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Зависимость потенциала полуволны марганца от логарифма периода капания ртутного капельного электрода

Рис. 2. Зависимость константы диффузионного тока марганца от логарифма периода капания

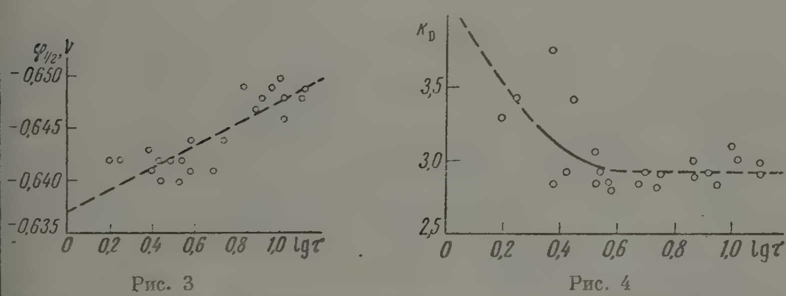


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость потенциала полуволны кадмия от логарифма периода капания

Рис. 4. Зависимость константы диффузионного тока кадмия от логарифма периода капания

мешивания электролита. Действительно, из рис. 2 видно, что константа ффузионного тока марганца при $\tau < 2$ сек. не остается постоянной при ных периодах капания, как это следует из теории диффузионного то- [12], а заметно увеличивается. Отметим попутно, что в соответствии с людениями других исследователей [14] на рис. 2 наблюдается также тепенное возрастание $k_д$ с ростом $\lg\tau$ при больших периодах капания и $\tau > 4$ сек.).

Кадмий дает обратимую волну, на что указывает совпадение опытного ового коэффициента волны $b_{оп} = 0{,}030 \pm 0{,}001$ с теоретическим зна-

чением $b = 0{,}0291$. Наши опытные данные (рис. 3) показывают, что пот
циал полуволны кадмия с ростом периода капания становится менее
рицательным (т. е. изменяется в сторону, обратную тому, что наблюдает
для марганца). На рис. 4 видно, что константа диффузионного тока в и
тервале $\lg\tau$ от 0,4 до 1,2 сохраняет постоянное значение.

Теоретическое объяснение зависимости потенциала полуволны обра
мых волн от периода капания было дано Коутецким [15] и Штакельберг
[16] путем учета кривизны поверхности ртутной капли. При этом д
двухвалентных ионов металла $d\varphi_{1/2}/d\lg\tau = -1{,}1\ \tau^{1/6}m^{-1/3}$. Наши опытн
данные качественно подтверждают это уравнение: с увеличением пер
да капания обратимый потенциал полуволны кадмия становится отри
тельнее

В заключение оценим величину тока обмена марганца по формуле (
на основании наших опытных данных. При этом, как указывалось вы
нужно сделать определенное предположение о состоянии атомов марга
на электроде и ионов металла в растворе. В связи с тем, что мы не наш
в литературе определенных указаний об образовании марганцем ама
гамы с ртутью, примем, что марганец полностью не растворим в рту
Кроме того, примем, что из 1 *М* раствора KCl марганец разряжается в в
простых ионов.

Из рис. 1 $(\varphi_{1/2})_{\tau=1} = -1{,}519$ V (н. к. э.) * и из рис. 2 среднее значен
$k_д \approx 2{,}7$.

Нормальный электродный потенциал Mn, Mn^{2+} равен $\varphi^0_м = -1\ 296$
(н. к. э.). При этом из формулы (18) для нормальной плотности тока обме
между чистым марганцем и раствором простых ионов марганца получ

$$\lg j_0^0 = \bar{3}{,}22 \text{ и } j_0^0 = 1{,}7\cdot 10^3 \mu\text{A}\ см^{-2}\ мг\text{-}ион^{-\beta}\ г\text{-}атом^{-\alpha} л^{\beta}.$$

Выводы

1. На основе теории замедленного разряда-ионизации выведено ур
нение для зависимости необратимого потенциала полуволны от пери
капания ртутного капельного электрода для металлов как растворим
так и не растворимых в ртути**.

2. Это уравнение подтверждено на опытных данных по полярогра
ческим волнам марганца при разных периодах капания. В соответст
с теорией опытные точки удовлетворительно располагаются на граф
в координатах потенциал полуволны и логарифм периода капания на п
мой линии с теоретическим угловым коэффициентом 0,020.

3. Предложен новый полярографический метод вычисления плотно
тока обмена для чистых металлов и для амальгам металлов в раств
ионов металла данного состава. Вычислена плотность тока обмена меж
простыми ионами марганца в растворе и металлическим марганцем
1 *см*² истинной поверхности).

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова

Поступила
4.VII.1957

---

* Все значения электродных потенциалов в работе отнесены к насыщенн
каломельному электроду.

** *Примечание при корректуре.* Как нам стало известно после сдачи рукоп
в печать, Делахей и Лайтинен с сотрудниками вывели уравнения для зависим
потенциала полуволны от периода капания, исходя из несколько иных матем
ческих соотношений для необратимых полярографических волн, чем в нашей ст
(см. книгу: Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, изд. ИЛ, Мос
1957, стр. 103). При этом в цитируемых в книге статьях зависимость $\varphi_{1/2}$ от $\lg\tau$
была получена в явном виде. А приводимая в книге Делахея формула (14) отл
ется от нашей формулы выражением для первого слагаемого. Эксперименталь
проверка рассматриваемого соотношения была сделана Лайтиненом с сотрудник
(J. Am. Chem. Soc., 75, 4148, 1953) на примере волны никеля при шесте значен
периода капания в интервале от 2,1 до 7,6 сек., причем констатировалось тол
постоянство производной $\Delta\lg\tau/\Delta\varphi_{1/2}$ при разных значениях τ, а теоретическое значе
этого коэффициента не вычислялось.

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Фрумкин, В. Г. Багоцкий, В. А. Иофа и Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, Москва, 1952.
А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 29, 409, 1955.
А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 29, 2152, 1955.
А. Г. Стромберг и А. И. Зелянская, Тр. Комиссии по аналитической химии, IV(VII), 5, 1952.
А. Г. Стромберг и Р. А. Питателева, Докл. АН СССР, 89, 1071, 1953.
А. Г. Стромберг и А. З. Брайнина, Докл. АН СССР, 97, 863, 1954.
А. Г. Стромберг и М. С. Гутерман, Ж. физ. химии, 27, 993, 1953.
А. Г. Стромберг и Л. С. Загайнова, Докл. АН СССР, 97, 107, 1954; 105, 747, 1955; Ж. физ. химии, 31, 1042, 1957.
А. Г. Стромберг и М. К. Иванцова, Докл. АН СССР, 100, 303, 1955.
А. Г. Стромберг, Ж. физ. химии, 31, 1704, 1957.
М. Т. Козловский, Ртуть и амальгамы в электрохимических методах анализа, Изд-во АН КазССР, Алма-Ата, 1955.
И. Кольтгоф и Дж. Лингейн, Полярография, ГНТИХЛ, Москва, 1948.
E. Verdier, Collect. Czech. Chem. Comm., 11, 316, 1939.
J. Lingane, a. B. Loveridge, J. Amer. Chem. Soc., 66, 1425, 1944; 72, 438, 1950; L. Meites, a. Th. Meites, J. Amer. Chem. Soc., 72, 4843, 1950; 73, 395, 1952.
J. Koutecky, Czechosl. J. Phys., 2, 51, 1953.
H. Strehlowa a. M. Stackelberg, Z. Electrochem., 54, 50, 1950.

[TH]E EFFECT OF THE DROPPING PERIOD ON THE HALF-WAVE POTENTIAL OF [M]ANGANESE AND CALCULATION OF THE MANGANESE EXCHANGE CURRENT

A. G. Stromberg and *K. R. Voronova* (*Tomsk*)

Summary

Based on the slow discharge-ionization theory developed by one of the authors for [th]e dropping amalgam electrode, an equation has been derived correlating the irreversible [ha]lf-wave potential and the dropping period of the mercury electrode. The equation [ha]s been confirmed on experimental data, obtained in this work, on the polarographic [wa]ves of manganese in a potassium chloride solution for various dropping periods from [..]2 to 13 sec. (with three different capillaries). In conformity with the theory the experi[me]ntal points all fall satisfactorily on the straight line depicting the relation between [th]e half-wave potential and the logarithm of the dropping period, the theoretical slope [be]ing 0.020.

A new polarographic method has been proposed for calculating the ion exchange [de]nsity for pure metals and for metal amalgams in a solution of the ions of the given [me]tal from the irreversible half-wave potential at a dropping period of 1 sec. The current [de]nsity has been calculated of exchange between simple manganese ions and metallic [m]anganese (per 1 cm^2 of true surface).

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

УПРУГОСТЬ ПАРОВ ЖИДКОГО МЕТАНА

В. А. Загорученко

В настоящей работе приведено уравнение для определения упругост насыщенных паров метана, составленное нами с учетом новейших иссл дований в этой области, включая данные в критической и тройной точках

Предлагаемое уравнение, связывающее давление p в мм рт. ст. и при веденную температуру $\tau = T/T_k$, имеет следующий вид:

$$\lg p = 0{,}900087 - \frac{1{,}439216}{\tau} + 14{,}293182\tau - 14{,}668495\tau^2 + 5{,}456097\tau^3 \quad (1$$

Значения постоянных уравнения найдены нами методом наименьши квадратов по экспериментальным данным [1—7] с использованием зна чений параметров в критической и тройной точках и при нормально температуре кипения.

Таблица 1

Данные по метану в тройной точке

T° K	p, мм рт. ст.
90,70	87,52±0,15 [8]
90,62	87,5 [9]
90,67±0,03	87,4±0,1 [10]
—	87,75±0,07 [11]
90,66	87,50 [12]
90,66	87,59 по уравнению (1)

Таблица

Нормальная температура кипения и кри тические параметры метана

T кип. °C	T° K	p_k, атм
111,55 [4]	190,31	45,6 [2]
111,73 [13]	191,06	45,8 [4]
111,76 [14]	190,06	45,9 [16]
111,66 [15]	191,06	45,8 [3]
111,671± ±0,01 [12]	190,7	45,7 [17]
	190.56	45,47 [12]
111,670(по ур. 1)	190,56	45,797 по ур.(1

Для обеспечения согласованности зависимости $p - T$ на кривой насы щения с данными для метана в области перегрева, главным образом, с да ными сжимаемости Квальнеса и Геди [18] при низких температурах, в ка

Таблица 3

T° K	p, мм рт. ст.	T°K	p, мм рт. ст.	T°K	p, мм рт. ст.	T°K	p, мм рт. ст
90.66	87,59	116	1075,9	142	5395,9	168	16083
92	103,42	118	1251,9	144	6089,6	170	17283
94	131,42	120	1448,9	146	6544,3	172	18554
96	165,45	122	1668,3	148	7177,4	174	19899
98	206,43	124	1911,5	150	7852,0	176	21325
100	255,36	126	2179,9	152	8569,0	178	22836
102	313,40	128	2474,9	154	9330,4	180	24441
104	381,51	130	2797,9	156	10139	182	26146
106	461,07	132	3150,2	158	10999	184	27960
108	553,32	134	3533,1	160	11901	186	29893
110	659,55	136	3947,7	162	12860	188	31957
112	781,14	138	4395,5	164	13874	190	34161
114	919,42	140	4877,9	166	14947		

тве непременного условия при нахождении постоянных уравнения (1), ло также использовано известное соотношение Планка — Гиббса на итической изохоре ($v_k = \frac{1}{0,1623}$ *л/кг*). Этим самым был обеспечен наибо- вероятный ход кривой $p - T$ вблизи критической точки.

Предлагаемое уравнение в интервале от 190,56 до 90,66° К хорошо со- асуется с принятыми в расчет экспериментальными данными, а также значениями p и T, рекомендуемыми для метана М. Д. Тиличеевым [19].

В табл. 3 (стр. 326) приводим вычисленные нами по уравнению (1) ачения p для серии температур T, которые могут быть использованы я практических целей.

Выводы

Предлагаемая зависимость давления насыщенных паров метана от тем- ратуры, составленная на основании экспериментальных исследований зличных авторов, обеспечивает также весьма близкое совпадение с но- йшими экспериментальными данными в критической и тройной точках, также при нормальной температуре кипения. Приведенная в статье дробная таблица значений давлений насыщенных паров метана в интер- ле температур от тройной до критической точки, рассчитанная по пред- гаемому уравнению, может быть рекомендована для прикладных рас- тов.

Поступила
5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

Л. М. Волова, Ж. физ. химии, 19, 268, 1940.
E. Cardoso, J. chim. phys., 13, 312, 1915.
JCT III, 216, 1928.
F. Keyes, R. Taylor, L. Smith, J. of Mat. Phys. MJT, 1, 211, 1922.
A. Stock, Z. Electrochem., 29, 354, 1923.
Van Itterbeek, L. Verhaegen, Proc. Phys. Soc. (L), 62B, 800, 1949.
S. Young, Proc. Roy. Irish. Acad., 38, 65, 1928.
F. Freeth, T. Verschoyle, Proc. Roy. Soc. (London), A130, 453, 1931.
K. Clusius, L. Popp, A. Frank, Physica, 4, 1105, 1937.
K. Clusius, K. Wiegand. Z. phys. Chem., 46 B, 1, 1940.
L. Stavely, A. Gupta, Trans. Faraday Soc., 45, 50, 1949.
G. Armstrong, F. Brickwedde, R. Scott. J. Res. Nat. Bur. Standard, 55, 39, 1955.
A. Lamb, E. Roper, J. Amer. Chem. Soc., 62, 806, 1940
J. Hooper, Analyst, 72, 513, 1947.
F. Rossini. Analyt. Chem. 20, 110, 1948.
E. Pietsch, G. Wilcke, Z. Phys., 43, 342, 1927.
K. Bennewitz, N. Andreewa, Z. phys. Chem., A142, 37, 1929.
H. Kvalnes, V. Gaddy, J. Amer. Chem. Soc., 53, 394, 1931.
М. Д. Тиличеев, Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов, Справочник, вып. 2, 18, 1947.

THE VAPOR PRESSURE OF LIQUID METHANE

V. A. Zagoruchenko (*Odessa*)

Summary

An empirical equation has been presented correlating the saturated vapor pressure methane with the reduced temperature, based on modern experimental investigations o the critical and triple points, as well as at the normal boiling temperature. The values the saturated vapor pressures of methane calculated with the aid of this equation from triple to the critical point have been tabulated in detail in the paper.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ЭНТРОПИИ ГАЗООБРАЗНЫХ ОДНОАТОМНЫХ ИОНОВ

В. П. Васильев, Е. К. Золотарев и К. Б. Яцимирский

При проведении различных термодинамических расчетов часто возн кает необходимость иметь данные по энтропиям газообразных ионов. Э величины требуются, например, при вычислении энтропий гидратац ионов, при количественном расчете ряда циклов, где промежуточным с стоянием являются газообразные ионы, и в ряде других случаев.

Однако, несмотря на большой теоретический и практический интере который представляют данные по энтропиям газообразных ионов, в спр вочниках по термохимии, например, в справочике [1], такие данные приводятся.

Для вычисления энтропии газообразных одноатомных частиц пол зуются известным уравнением статистической термодинамики [2]:

$$S = {}^5/_2\, R \ln T - R \ln p + {}^3/_2\, R \ln A - 2{,}313 + R \ln \rho_0 + R \ln \alpha, \qquad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная: p — давление; A — атомн вес; ρ_0 — статистический вес основного электронного уровня; $R\ \ln\alpha$ — э тропия ядерного спина.

Энтропией вращения одноатомного газа обычно пренебрегают, поэтом в уравнении (1) отсутствует член, учитывающий вращение иона.

При расчетах химических равновесий при средних и высоких темпер турах (по крайней мере выше 0° С) энтропия ядерного спина может бы опущена [2].

Энтропия, вычисленная без учета энтропии ядерного спина и некотор других факторов получила, как известно, название практической энтр пии; выражение для нее, следовательно, будет

$$S = {}^5/_2\, R \ln T - R \ln p + {}^3/_2\, R \ln A - 2{,}313 + R \ln \rho_0. \qquad (2)$$

В уравнении (2) первые четыре члена правой части представля энтропию поступательного движения частицы (трансляционное слага мое), а последний член — электронную составляющую энтропии с учет только основного уровня. Уравнения (1) и (2) выведены в предположени что учетом второго и следующего электронных уровней можно пренебре

После подстановки в уравнение (2) численных значений постоянн величин и величин, характеризующих стандартное состояние (T = 273; 16 p = 1,0 ат) окончательно получаем

$$S = 6{,}864 \lg A + 4{,}576 \lg \rho_0 + 26{,}00. \qquad (3)$$

Таким образом, для вычисления энтропии одноатомного газообразно иона при стандартных условиях требуется знание только атомного ве частицы и статистического веса низшего (основного) электронного уровн

Как известно, ρ_0 связано с квантовым числом полного момента колич ства движения иона J следующим соотношением:

$$\rho_0 = 2J + 1. \qquad (4)$$

Величина J вычисляется из спектральных данных. Численные знач ния ее можно найти в справочной литературе [3], а также можно лег вычислить, если известна электронная конфигурация иона [4].

Таблица 1

Энтропия газообразных одноатомных ионов при стандартных условиях ($t = 25°C$; $p = 1$ *атм*)

Ион	Трансляционная составляющая энтропии, э. ед.	Электронная конфигурация иона	Терм основного состояния	J	p_0	Электронная составляющая энтропии, э. ед.	Энтропия газообразного иона, э. ед.
+	39,95	(Kr)$4d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	39,95
+	35,82	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	35,82
+	38,87	(Ar)$3d^{10}4s^2$	$^1S_0$	0	1	0	38,87
+	38.87	(Ar)$3d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	38,87
+	41,75	(Kr) $4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	41,75
	33,10	(He)	$^1S_0$	0	1	0	33,10
+*)	40,67	(Xe)	$^1S_0$	0	1	0	40,67
+	32,56	(He)	$^1S_0$	0	1	0	32,56
+	41,93	(Kr)$4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^2$	$^1S_0$	0	1	0	41,93
*)	39,06	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,06
	33,39	(He)	$^1S_0$	0	1	0	33,39
+	37,00	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,00
+	40,08	(Kr)$4d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	40,08
+	40,73	(Xe)$4f$	$^2F_{5/2}$	5/2	6	3,56	44,29
*)	36,64	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	36,64
+	38,15	(Ar)$3d^7$	$^4F_{9/2}$	9/2	10	4,58	42,73
+	38,15	(Ar)$3d^6$	$^5D_4$	4	9	4,37	42,52
+	37,78	(Ar)$3d^4$	$^5D_0$	0	1	0	37,78
+	37,78	(Ar)$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3/2	4	2,76	40,54
+	37,78	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,78
	40,58	(Xe)	$^1S_0$	0	1	0	40,58
	38,38	(Ar)$3d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	38,38
+	38,38	(Ar)$3d^9$	$^2D_{5/2}$	5/2	6	3,56	41,94
+	38,38	(Ar)$3d^84s$	$^4F_{9/2}$	9/2	10	4,58	42,96
+	38,38	(Ar)$3d^8$	$^3F_4$	4	9	4,37	42,75
)	34,78	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	34,78
+	37,99	(Ar)$3d^6$	$^5D_4$	4	9	4,37	42,36
+	37,99	(Ar)$3d^5$	$^6S_{5/2}$	5/2	6	3,56	41,55
+	38,63	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	38,63
+	41,46	(Kr)$4d^{10}4f^{14}5s^25p^6$	$^1S_0$	0	1	0	41,46
+	41,80	(Kr)$4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	41,80
+	40,14	(Kr)$4d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	40,14
	40,54	(Kr)$4d^{10}5s^25p^4$	$^3P_2$	2	5	3,27	43,81
)	40,54	(Xe)	$^1S_0$	0	1	0	40,54
	37,03	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,03
+	40,71	(Xe)	$^1S_0$	0	1	0	40,71
	31,77	(He)	$^1S_0$	0	1	0	31,77
2+	35,51	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	35,51
+	37,94	(Ar)$3d^{15}$	$^6S_{5/2}$	5/2	6	3,56	41,50
3+	37,94	(Ar)$3d^4$	$^5D_0$	0	1	0	37,94
4+	37,94	(Ar)$3d^3$	$^4F_{3/2}$	3/2	4	2,76	40,70
	35,35	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	35,35
+	38,14	(Ar)$3d^8$	$^3F_4$	4	9	4,37	42,51
+	38,14	(Ar)$3d^7$	$^4F_{9/2}$	9/2	10	4,58	42,72
*)	34,26	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	34,26
+	41,90	(Kr)$4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^2$	$^1S_0$	0	1	0	41,90
+	41,90	(Kr)$4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	41,90
+	42,16	(Rn)	$^1S_0$	0	1	0	42,16
	39,26	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,26
*)	36,34	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	36,34
+	40,31	(Kr)$4d^{10}5s^2$	$^1S_0$	0	1	0	40,31
+	40,31	(Kr)$4d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	40,31
+	37,35	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,35
*)	39,02	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,02
	35,94	(Ne)	$^1S_0$	0	1	0	35,94
+	40,24	(Kr)$4d^{10}5s^2$	$^1S_0$	0	1	0	40,24
+	40,24	(Kr)$4d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	40,24
*)	39,33	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,33
+	37,53	(Ar)$3d'$	$^2D_{3/2}$	3/2	4	2,76	40,29

Таблица 1 *(продолжение*

Ион	Трансляционная составляющая энтропии, э. ед.	Электронная конфигурация иона	Терм основного состояния	J	p_0	Электронная составляющая энтропии, э. ед.	Энтропи газообра ного ион э. ед.
Ti^{4+}	37,53	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,53
Tl^{+}	41,86	(Kr) $4d^{10}4f^{14}5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	$^1S_0$	0	1	0	41,86
Tl^{3+}	41,86	(Kr) $4d^{10}4f^{14}5s\ 5p^6 5d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	41,86
V^{2+}	37,72	$(Ar)3d^3$	$^4F_{3/2}$	3/2	4	2,76	40,48
V^{3+}	37,72	$(Ar)3d^2$	$^3F_2$	2	5	3,27	40,99
V^{4+}	37,72	$(Ar)3d'$	$^2D_{3/2}$	3/2	4	2,76	40,48
V^{5+}	37,72	(Ar)	$^1S_0$	0	1	0	37,72
Y^{3+}	39,38	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,38
Zn^{2+}	38,46	$(Ar)3d^{10}$	$^1S_0$	0	1	0	38,46
Zr^{2+}	39,45	$(Kr)4d^2$	$^3F_2$	2	5	3,27	42,72
Zr^{4+}	39,45	(Kr)	$^1S_0$	0	1	0	39,45

Как известно,

$$J = L \pm S, \quad (5$$

где L — квантовое число полного орбитального момента количества дви- жения: S — квантовое число полного спинового момента. Квантовые чи сла L и S определяются из электронной структуры иона.

Если оболочка заполнена более, чем наполовину

$$J = L + S, \quad (6$$

если меньше, чем наполовину

$$J = L - S. \quad (7$$

В таблице приводятся результаты расчетов энтропии газообразны ионов по приведенным выше формулам.

Для большинства ионов электронные конфигурации и термы основног состояния взяты из справочной и обзорной литературы [3, 5]. В тех слу чаях, когда в указанных источниках необходимые данные отсутствовали мы приписывали иону наиболее вероятную электронную структуру и тер основного состояния выводили по Грегори [4].

Последние значения в таблице отмечены звездочкой.

Выводы

Методом статистической термодинамики рассчитана энтропия 69 газо образных одноатомных ионов при стандартных условиях.

Ивановский химико-технологический институт

Поступила 5.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levin J. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 195
2. И. Н. Годнев, Вычисление термодинамических функций по молекулярны данным. Гостехиздат, Москва, 1956.
3. Landolt-Börnstein, Zahlwerte und Fanktionen aus Physic, Chemi Astronomie, Geophysic, Technik, 6. Auflage Berlin — Göttingen — Heidelberg Springer — Verlag, 1950.
4. N. W. Gregory, J. Chem. Educ. 144, № 3, 1956.
5. Р. С. Нюхольм. Успехи химии 25, 517, 1956.

THE ENTROPY OF GASEOUS MONOATOMIC IONS

V. P. Vasil'ev, E. K. Zolotarev and *K. B. Yatsimirskiĭ (Ivanovo)*

Summary

Employing statistical thermodynamic equations entropy values have been calcul ted for ions in the gaseous state for standard conditions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 2

ІУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ДИПОЛЬНЫЕ МОМЕНТЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

III. АМИНО- И ДИМЕТИЛАМИНОАЦЕТОФЕНОНЫ

А. Е. Луцкий и В. В. Дорофеев

Электронные спектры аминоацетофенонов и их NN-диметилпроизвод-х свидетельствуют [1] о наличии у *о*-аминоацетофенона внутримолекурной водородной связи типа:

$$CH_3-C=O\ldots H-N(H)-C_6H_4\ (\text{орто}),$$

также о более высокой степени участия в сопряжении диметиламиноавнительно с амино-группой. Поскольку эти особенности взаимодейвия функциональных групп, судя по данным для соответствующих защенных фенола и нафтолов [2], должны найти свое отражение и в диполь-х моментах μ молекул, представляло интерес определить последние для ссматриваемых соединений. В связи с этим были измерены значения диэктрической проницаемости $\varepsilon_{1,2}$ и плотности $d_{1,2}$ растворов *о*-, *м*- и *п*-ино- и NN-диметиламиноацетофенонов в бензоле в качестве раствориія. Синтез и очистка веществ и бензола, а также методика измерения $_{2}$ и $d_{1,2}$ приведены ранее [1, 2]. Результаты измерений $\varepsilon_{1,2}$ и $d_{1,2}$ даны табл. 1, а рассчитанные значения μ сопоставлены в табл. 2.

Полученное нами значение μ *п*-аминоацетофенона почти совпадает с таовым у Курран и Эсток [3] и несколько выше, чем у Хассель и Несга- [4]. Значение μ *м*-аминоацетофенона, приведенное Вейцман [5], являя несомненно ошибочным, что следует уже из данных самого автора н молярной поляризации, а также из того, что в случае соединений сова C_6H_4XY при условии, когда X и Y — группы с противоположно наавленным эффектом сопряжения, дипольный момент метаизомера не жет быть выше, чем у пара. Полученное нами значение μ *п*-диметиламиацетофенона близко к таковому у *п*-диметиламинобензальдегида [3, 5].

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, соотношения значей μ изомерных амино- и диметиламиноацетофенонов полностью подобны , какие наблюдаются у замещенных фенолов и нафтолов с внутриекулярной водородной связью у *о*-изомеров. Так, μ *о*-аминоацетофеа аномально понижен сравнительно с таковым у его *п*-изомера; при м значение $\Delta\mu=\mu_n-\mu_o$ (2,39 D) почти в 2 раза превосходит таковое ксиацетофенонов и приближается к значению $\Delta\mu$ у нитрофенолов 95 D) и нитроанилинов (2,0 D). Такого же размера $\Delta\mu=\mu_n-\mu_o$ наодается и у всех других подобных аминоацетофенонам соединений, ержащих функциональные группы, способные в орто-положении давать азанную связь; аминобензойных кислот (2,0 D), их метиловых эфиров 20 D) [6] и др. С аномальным понижением μ у *о*-аминоацетофенона зано, очевидно, и то, что его дипольный момент резко уменьшен и

Таблица 1

Соединение	N_2, мол. %	$d_{1,2}$	$\varepsilon_{1,2}$	P_∞	MR_D	$\mu \cdot 10^{18}$
о-Аминоацетофенон	0,0651	0,87391	2,2777			
	0,0890	0,87399	2,2790			
	0,1271	0,87408	2,2815			
	0,1648	0,87415	2,2841			
	0,2196	0,87428	2,2870	128,09	39,56	2,06
	0,0571	0,87392	2,2771			
	0,0910	0,87399	2,2790			
	0,1386	0,87412	2,2820			
	0,1861	0,87421	2,2846			
	0,2323	0,87430	2,2870	123,40	39,56	2,01
м-Аминоацетофенон	0,0323	0,87390	2,2797			
	0,0470	0,87398	2,2829			
	0,0650	0,87405	2,2859			
	0,0713	0,87412	2,2882	306,16	39,56	3,59
	0,0216	0,87383	2,2776			
	0,0379	0,87392	2,2805			
	0,0544	0,87398	2,2831			
	0,0739	0,87408	2,2871			
	0,0908	0,87415	2,2896	297,62	39,56	3,53
п-Аминоацетофенон	0,0365	0,87396	2,2832			
	0,0586	0,87410	2,2896			
	0,0729	0,87421	2,2937			
	0,0907	0,87432	2,2997	444,04	39,56	4,43
	0,0376	0,87388	2,2846			
	0,0527	0,87395	2,2893			
	0,0697	0,87403	2,2961			
	0,0867	0,87413	2,2982			
	0,1083	0,87423	2,3062	445,00	39,56	4,42
о-Диметиламиноацетофенон	0,0572	0,87396	2,2834			
	0,0845	0,87403	2,2888			
	0,1140	0,87412	2,2940			
	0,1456	0,87419	2,2997	308,30	48,83	3,54
	0,0664	0,87396	2,2858			
	0,0971	0,87403	2,2903			
	0,1232	0,87409	2,2953			
	0,1544	0,87415	2,3008	304,58	48,83	3,52
м-Диметиламиноацетофенон	0,0414	0,87389	2,2814			
	0,0641	0,87399	2,2859			
	0,0847	0,87405	2,2893			
	0,1075	0,87416	2,2936	314,14	48,83	3,58
	0,0394	0,87389	2,2807			
	0,0608	0,87399	2,2855			
	0,0795	0,87405	2,2885			
	0,1032	0,87415	2,2927	314,10	48,83	3,58
п-Диметиламиноацетофенон	0,0231	0,87389	2,2824			
	0,0330	0,87394	2,2856			
	0,0435	0,87400	2,2894			
	0,0559	0,87408	2,2941	572,01	48,83	5,03
	0,0214	0,87390	2,2818			
	0,0334	0,87398	2,2860			
	0,0448	0,87403	2,2903			
	0,0546	0,87409	2,2941	582,03	48,83	5,08

сравнительно с таковым у незамещенного ацетофенона (~ на 0,9 D), ч… как правило, наблюдается и у других соединений с внутримолекулярн… водородной связью (у *о*-оксиацетофенона $\Delta\mu = \mu_{C_6H_4(OH)X} - \mu_{C_6H_5X}$ ра… 0,1—0,2 D; *о*-нитрофенола и *о*-аминометилбензоата — соответственно 0,… и 0,83 D).

Дипольный момент *о*-аминоацетофенона резко понижен (на 0,86 D) сравнительно с рассчитанным, исходя из предположения о свободн… вращении групп, по формуле Фукса [7]:

$$\mu = \{\mu^2_{C_6H_5COCH_3} + \mu^2_{C_6H_5NR_2} \pm 2\mu_{C_6H_5COCH_3}\mu_{C_6H_5NR_2}\cos\alpha\cos\beta\cos\omega\}^{1/2},$$

Таблица 2

Соединение	$\mu \cdot 10^{18}$ в бензоле (25°С)	$\mu \cdot 10^{18}$ в бензоле (лит.)	μ рассчитанное: своб. вращение	μ рассчитанное: для конфигураций I	μ рассчитанное: для конфигураций II
$C_6H_4(COCH_3)NH_2$	2,03	—	2,89	1,94	2,61
	3,56	5,4 [5]	3,59	—	—
	4,42	4,48 [8] 4,29 [4]	3,88	—	—
$C_6H_4(COCH_3)N(CH_3)_2$					
	3,53	—	2,82	1,58	2,99
	3,58	—	3,72	—	—
	5,05	—	4,10	—	—

е α и β — углы наклона результирующего момента ацетильной и аминной иметиламинной) групп к их осям вращения, ω — углы между осями вра- ения. Углы α и β определены из значений μ парадизамещенных состава H_4X_2 (*п*-диацетил-, *п*-диамино- и *п*-диметиламинобензолов) по формуле:

$$\cos\alpha\,(\beta) = \left\{1 - \frac{\mu^2_{C_6H_4X_2\text{-}n}}{2\mu^2_{C_6H_5X}}\right\}^{1/2}. \qquad (2)$$

ри этом получены следующие значения α и β; для $COCH_3$ — 40°, NH_2 — ° и $N(CH_3)_2$ — 33°; значения групповых моментов приняты для CH_3CO— 90 *D*, NH_2 — 1,50 *D* и $N(CH_3)_2$ — 1,58 *D*. И в этом *о*-аминоацетофенон изок к другим соединениям с внутримолекулярной водородной связью, ким, как *о*-оксиацетофенон или *о*-нитрофенол, у которых $\Delta\mu = \mu_{набл.} -$ $_{ассч.}$ также отрицательно и равно почти тому же значению (соответственно 53 и 0,9 *D*) [2]. В отличие от *о*-аминоацетофенона, как это наблюдается у соответствующих замещенных фенолов, его параизомер, как и *о*-диме- ламиноацетофенон, обладают дипольным моментом, наоборот, заметно ревосходящим рассчитанный по (1). С другой стороны, значение диполь- ого момента *о*-аминоацетофенона почти совпадает с таковым, рассчитан- м из моментов связей [8] для конфигурации (I), наличие которой необ- димо для возможности образования внутримолекулярной водородной язи:

(I)

R = H (μ = 1,94*D*)

R = CH_3 (μ = 1,58*D*)

(II)

R = H (μ = 2,61*D*)

R = CH_3 (μ = 2,99*D*)

ри расчете значений μ были взяты для $COCH_3$ моменты связей и углы, иведенные Эйкеном и Мейером [8], а для амино- и диметиламино-групп иведенные выше групповые моменты и углы их наклона.

Замещение атомов водорода амино-группы у *о*-аминоацетофенона метильные приводит к образованию соединения с заметно повышенным польным моментом (на 1,50 *D*). В этом отношении он также подобен дру- м соединениям с внутримолекулярной водородной связью, например,

с *о*-оксиацетофеноном и *о*-нитрофенолом, у которых переход к эфир сопровождается образованием соединений с резко повышенным дипо ным моментом (соответственно на 1,2 на 1,7 D), и отличается от своих и меров, поскольку у *м*-аминоацетофенона дипольный момент при заме нии атомов водорода на метильные группы вообще не изменяется, а *п*-аминоацетофенона он растет, но в значительно меньшем размере (в раза меньше).

Повышенное значение μ у параизомеров сравнительно с рассчита ным по (1) может быть объяснено [9] эффектом сопряжения групп, сп собствующим дальнейшему (сравнительно с монозамещенными) рос степени разделения зарядов в молекуле. Это следует из приближен рассчитанной молекулярной диаграммы рассматриваемого типа соед нений [10], а также из совпадения $\mu_{набл.}$ и $\mu_{рассч.}$ у *м*-изомеров, соед нений, у которых сопряжение резко ослаблено.

Выводы

1. Определены значения дипольных моментов *о*-, *м*- и *п*-аминоацетоф нонов и их NN-диметилпроизводных в бензоле в качестве растворител

2. Соотношение значений дипольных моментов изученных вещес подтверждают наличие у *о*-аминоацетофенона внутримолекулярной вод родной связи.

Харьковский политехнический
институт им. Ленина

Поступила
6. VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Луцкий, В. В. Дорофеев, Ж. общ. химии, **27**, 1059, 1064, 13 1957.
2. А. Е. Луцкий, Ж. физ. химии, **23**, 361, 1949; А. Е. Луцкий и Л. Кочергина, Ж. физ. химии, **33**, 174, 1959.
3. B. C. Curran, G. Estok, J. Amer. Chem. Soc., **72**, 4575, 1950.
4. O. Hassel, E. Naeshagen, Z. phys. Chem., B., **15**, 417, 1931.
5. A. Weizman, Trans. Faraday Soc., **36**, 329, 1940.
6. L. Blariconi, E. Gilbert, J. Amer. Chem. Soc., **61**, 3238, 1939.
7. O. Fuchs, Z. phys. Chem., B., **14**, 339, 1931.
8. A. Eucken, L. Meyer, Phys. Z., **30**, 397, 1929.
9. E. Bergman, A. Weizman, Trans. Faraday Soc., **32**, 318, 1936; A. Wei man, Trans. Faraday Soc., **36**, 978, 1940.
10. J. Roberts, D. Semenow, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 3152, 1955.

THE INTRAMOLECULAR HYDROGEN BOND AND THE DIPOLE MOMENTS OF ORGANIC COMPOUNDS

III. AMINO- AND DIMETHYLAMINOACETOPHENONES

A. E. Lutskiĭ and *V. V. Dorofeev* (*Charkov*)

Summary

The relations of the dipole moments of isomeric aminoacetophenones and their N dimethyl derivatives bear evidence of the applicability to substituted anilines of t same criteria for the presence of intramolecular hydrogen bonds among the *o*-isom from data on the dipole moments as in the case of substituted phenol and naphthols.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 2

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ПЛОТНОСТЬ УПАКОВКИ ИХ ЦЕПЕЙ

II. ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЫ

А. А. Тагер, М. В. Цилипоткина и В. К. Доронина

Основными методами, позволяющими оценивать плотность упаковки пей полимеров, являются методы определения теплот растворения и отерм сорбции [1—3]. В ряде работ было показано, что оценкой плотсти упаковки является также знак энтропии смешения растворителя: рбция паров низкомолекулярной жидкости на рыхлоупакованных жестх полимерах сопровождается уменьшением энтропии сорбирующегося щества [4], сорбция паров низкомолекулярной жидкости плотноупаконными жесткими полимерами сопровождается небольшим увеличением тропии [5].

При помощи этих методов было выяснено, что полистирол [1—4] и ллюлоза [6] имеют рыхлую упаковку, а молекулы поливинилового ирта упакованы плотно [5, 7]. Одновременно было показано, что низколекулярный полистирол упакован плотно, а по мере увеличения молелярного веса рыхлость упаковки возрастает [8, 9]. Задачей данной раты являлось выяснение характера упаковки полиметилметакрилата, также изучение влияния молекулярного веса полиметилметакрилата на епень уплотнения его макромолекул.

Экспериментальная часть

Данные по определению интегральных теплот растворения полиметилакрилатов [10] свидетельствуют о том, что с ростом молекулярного са до $M = 100\,000$ происходит заметное зрыхление, с дальнейшим увеличением мокулярного веса плотность упаковки изяется умеренно, но непрерывно.

Учитывая вышесказанное, в качестве обътов исследования были выбраны три образполиметилметакрилата с молекулярным ом 1 — $3{,}06 \cdot 10^6$ (образец 1); $2{,}4 \cdot 10^5$ (образец 2), 1932 (образец 3). Способы их полуия описаны [10].

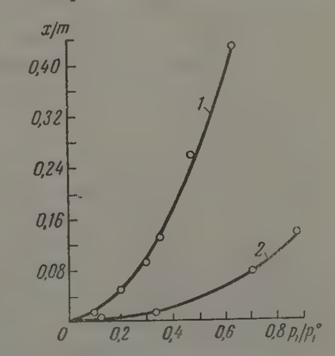


Рис. 1. Изотермы сорбции: *1* — полиметилметакрилат — дихлорэтан и *2*— полиметилметакрилат — метиловый эфир изомасляной кислоты

На рис. 1 представлены изотермы сорби дихлорэтана и метилового эфира изоманой кислоты наиболее высокомолекулярм образцом полиметилметакрилата (молелярный вес $3{,}06 \cdot 10^6$). Метиловый эфир омасляной кислоты является гидрированм мономером полиметилметакрилата, помy изучение взаимодействия с ним последо представляет особый интерес. Из рис. 1 дно, что изотерма сорбции дихлорэтана идет значительно круче изотер сорбции метилового эфира изомасляной кислоты; поскольку молекуоные веса сорбирующихся веществ практически одинаковы (дихлор-

этан — 98, метиловый эфир изомасляной кислоты — 102), то, следователь[…] количества сорбирующихся веществ, выраженные в молях $a = x/M$, т[…] же сильно отличаются. Все это свидетельствует о том, что дихлорэт[…] поглощается полиметилметакрилатом в значительно больших количества[…] чем гидрированный мономер.

По изотермам рис. 1 были рассчитаны величины $\Delta\mu_1 = \Delta\bar{Z}_1$ по ур[…]нению

$$\Delta\bar{Z}_1 = \Delta\mu_1 = 2{,}3RT\lg(p_1/p_1^0).$$

Зависимость этих величин от соотношения компонентов, выраженн[…] в весовых долях, представлена на рис. 2. Из рисунка следует, что для [с]истемы полиметилметакрилат — дихлорэтан величины $\Delta\bar{Z}_1$ значител[…]

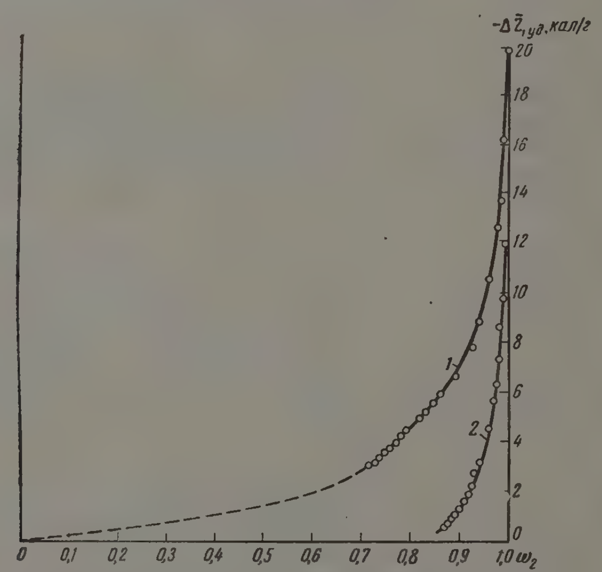


Рис. 2. Зависимость $\Delta Z_{1уд}$ от состава раствора: *1* — полиметилметакрилат — дихлорэтан; *2* — полиметилметакрилат — метиловый эфир изомасляной кислоты

больше, чем для системы полиметилметакрилат — гидрированный мон[о]мер, т. е. дихлорэтан к полиметилметакрилату имеет значительно больш[…] сродство, чем метиловый эфир изомасляной кислоты.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции дихлорэтана тремя обра[з]цами полиметилметакрилата. Закономерность, вытекающая из этого р[и]сунка, аналогична той, которая наблюдалась для полистиролов разно[го] молекулярного веса [9], а именно: при малых относительных давлени[ях] пара наибольшей сорбционной способностью обладает образец наибол[…] высокого молекулярного веса, за ним следует образец 2; низкомолекуля[р]ный полиметилметакрилат сорбирует очень мало. При относительно[м] давлении пара, равном ~0,3, низкомолекулярный образец полностью ра[с]творяется, что сопровождается резким возрастанием величины сорбции [—] кривая пересекает кривые двух более высокомолекулярных образцо[в]. О таком же характере влияния молекулярного веса полиметилметакрила[та] на его сорбционную способность свидетельствует рис. 4.

На рис. 5 приведены кривые зависимости интегральных теплот раств[о]рения, отнесенных к 1 *г* раствора (— ΔH *кал/г* раствора), от состава раств[…]

ля трех исследованных образцов. Из рисунка видно, что по мере уве-ния молекулярного веса образцов теплота растворения во всей обла-составов становится более положительной. Данными по теплотам ворения исследуемых образцов в гидрированном мономере мы не олагаем. Однако из соображений, изложенных в [10], следует, что рода растворителя не должна сказываться на зависимости интеграль-теплот растворения от молекулярного веса полимера в пределах го полимермологического ряда.

Io кривым рис. 5 методом пересечения отрезков [11] были рассчитаны нения парциальных энтальпий $\Delta\overline{H}_1$ и $\Delta\overline{H}_2$. Зависимость этих вели-от состава раствора для двух образцов полиметилметакрилата приведена на рис. 6. Вид кривых является очень характерным, а именно: в области весовых долей от $\omega_2 = 0$ до $\omega_2 \approx 0{,}6$, величина $\Delta\overline{H}_1 = 0$, а $\Delta\overline{H}_2$ — постоянная величина (интегральная теплота растворения данного полимера). В области составов от $\omega_2 \approx 0{,}6$ до $\omega_2 = 1$ ет место изменение обеих величин, при этом $\Delta\overline{H}_2$ уменьшается до я, а $\Delta\overline{H}_1$ увеличивается до постоянной величины. Оба образца резко от-аются друг от друга по абсолютным величинам $\Delta\overline{H}_2$ и особенно $\Delta\overline{H}_1$.

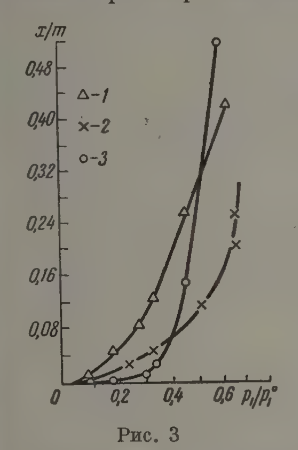


Рис. 3

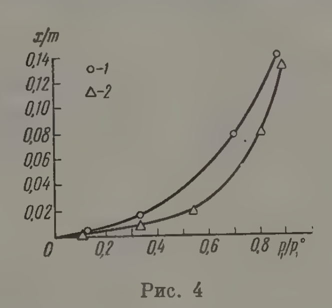


Рис. 4

Рис. 3. Изотермы сорбции полиметилметакрилат — дихлорэтан: *1* — образец 1; *2* — образец 2; *3* — образец 3

Рис. 4. Изотермы сорбции полиметилметакрилат — метиловый эфир изомасляной кислоты: *1* — образец 1; *2* — образец 3

Располагая величинами $\Delta\mu_1$ и $\Delta\overline{H}_1$, мы имели возможность по урав-ию

$$\Delta\mu_1 = \Delta\overline{H}_1 - T\Delta\overline{S}_1 \quad (2)$$

считать величины $T\Delta\overline{S}_1$, зависимость которых от состава раствора дставлена на рис. 7. Из рисунка следует, что для высокомолекуляр-образцов общий характер зависимости $T\Delta\overline{S}_1 = f(\omega_2)$ такой же, как систем полистирол — бензол и полистирол — этилбензол, а именно: альная стадия сорбции сопровождается резким уменьшением энтропии лорэтана. При этом глубина минимума на кривых рис. 7 тем больше, выше молекулярный вес. В отличие от низкомолекулярного полисти-а, сорбция которым этилбензола сопровождается увеличением энтропии творителя, сорбция дихлорэтана низкомолекулярным образцом поли-илметакрилата сопровождается уменьшением энтропии. Подобная за-омерность наблюдалась нами при сорбции хлороформа на низкомоле-ярном образце триацетилцеллюлозы [12].

Обсуждение результатов

Уменьшение энтропии при взаимном смешении компонентов не яв-ется специфическим свойством полимерных растворов. Уменьше энтропии во всей области составов наблюдается также при смешении которых низкомолекулярных жидкостей друг с другом [13, 14]. что в следнее время связывают с ориентацией молекул [15]. Причиной ориен

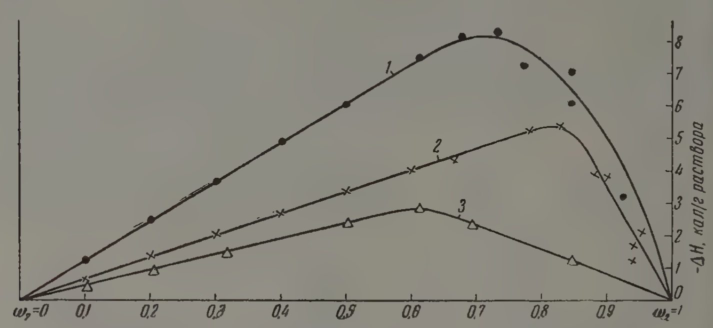


Рис. 5 Зависимость ΔH от состава раствора полиметилметакрилат — дихлорэтан: *1* — образец 1; *2* — образец 2; *3* — образец 3

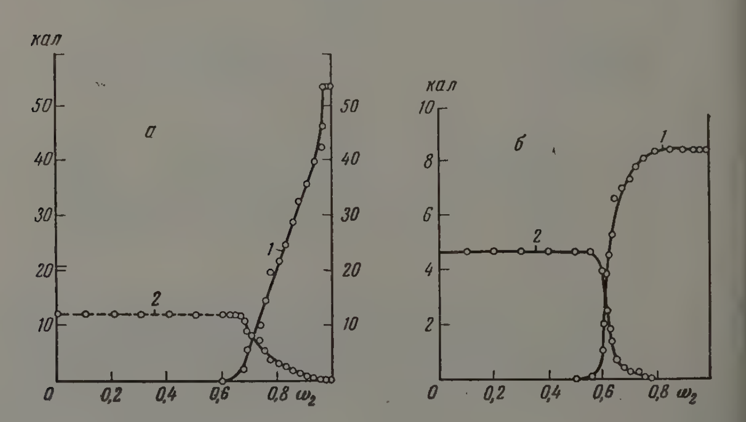


Рис. 6. Зависимость парциальных теплот растворения и разбавления (ΔH_2 и ΔH_1) от состава раствора полиметилметакрилат — дихлорэтан: *а* — образец 1; *б* — образец 3, *1* — $\Delta\overline{H}_1$; *2* — $\Delta\overline{H}_2$

ции является сильное межмолекулярное притяжение разнородных мо кул, и поэтому вероятность ориентации больше в растворах поляр веществ.

Нам представляется, что уменьшение энтропии, наблюдающееся взаимодействии низкомолекулярного образца полиметилметакрилата с хлорэтаном и низкомолекулярной триацетилцеллюлозы с хлорофор может быть объяснено ориентацией полярных молекул растворителя определенных полярных группах этих полимеров. При взаимодейст неполярного низкомолекулярного полистирола с малополярным этилб золом ориентация, вызванная сильным межмолекулярным притяжени маловероятна. Поэтому взаимодействие сопровождается увеличен энтропии [9].

В свое время было показано, что одна полярная группа нитроцеллюы — ONO_2 притягивает к себе одну молекулу кетона [16], и это взаиействие сопровождается значительным выделением тепла. Мюнстер] считает, что вызванная таким сильным притяжением ориентация моул ацетона является причиной более низких значений энтропии смеия в разбавленных растворах нитроцеллюлозы в ацетоне. Мы полагачто просто ориентацией молекул растворителя на группах полимера ьзя объяснить резкое уменьшение энтропии растворителя при проникении его молекул в фазу образцов с высоким молекулярным весом.

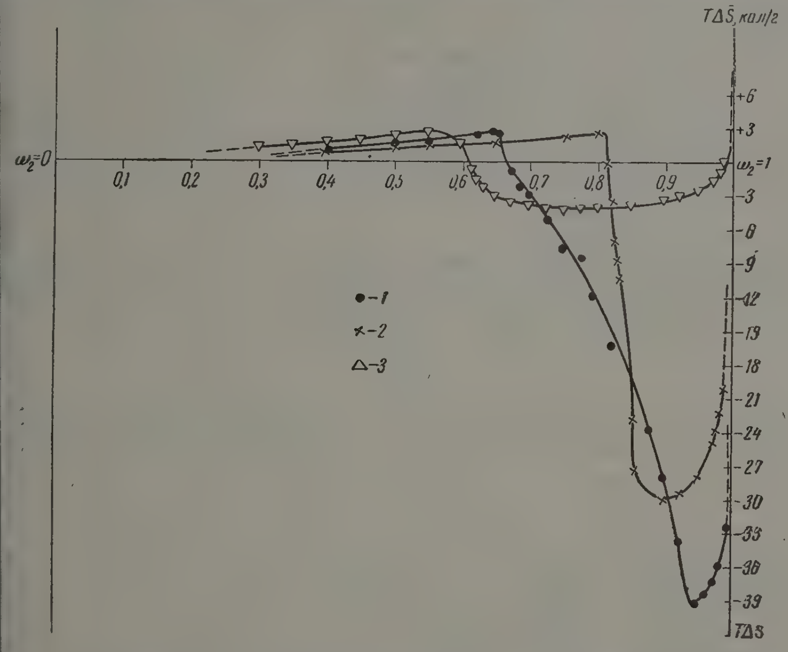


Рис. 7. Зависимость $T\,\Delta\bar{S}_1$ от состава раствора полиметилметакрилат — дихлорэтан: *1* — образец 1; *2* — образец 2; *3* — образец 3

и бы дело было только в ориентации, то по-видимому, изменение энлии не зависело бы от молекулярного веса полимера, так как ориентиющие группы одинаковы. В этом случае смешение высокомолекулярного истирола с этилбензолом или с бензолом должно было сопровождаться же увеличением энтропии. Но мы наблюдаем закономерное явление: величением молекулярного веса полиметилметакрилата, так же как олистирола, энтропия смешения становится все более отрицательной ичиной (рис. 7). Резкое уменьшение энтропии растворителя нами было ъяснено рыхлой упаковкой очень длинных жестких цепей, которым образования плотной упаковки требуется очень большое время. Следовательно, рыхлая упаковка имеет релаксационный характер. Поэтому лоупакованный полимер находится в неравновесном состоянии. Однако мя релаксации при температурах много ниже температуры застеклоия настолько велико, что образцы практически можно рассматривать микропористые сорбенты, имеющие внутренние поверхности раздела. тих поверхностях раздела образуются ориентированные адсорбционные и, что всегда сопровождается уменьшением энтропии сорбирующейся кости и выделением тепла [18].

Низкомолекулярные члены полимергомологического ряда упакованы тно, поэтому они не сорбируют пары, а сами растворяются. Процесс

их растворения аналогичен процессу смешения низкомолекулярных жи-костей. По мере увеличения молекулярного веса стеклообразных полим-ров рыхлость упаковки возрастает, увеличивается сорбционная спосо-ность полиметилметакрилата, сорбция сопровождается бо́льшим теплов-эффектом и уменьшением энтропии, явлениями, характерными для адсор-ционных процессов.

Таким образом, если для низкомолекулряных полимергомологов и для высокомолекулярных эластичных полимеров применимы законы ра-творов, то высокомолекулярные рыхлоупакованные стекла ведут се-как твердые пористые сорбенты, и здесь мы сталкиваемся с явлением а-сорбции.

Следует подчеркнуть, что аналогия между рыхлоупакованными стекл-образными полимерами и твердыми пористыми сорбентами условна. Де-в том, что в отличие от активных углей или силикагелей, полистиро-сорбируя бензол или этилбензол, и полиметилметакрилат, сорбируя д-хлорэтан, набухают, т. е. меняют свою структуру и постепенно раствор-ются. В начальной стадии сорбции, следовательно, рыхлоупакованн-полимер является неравновесным, а по мере сорбции образуется равнове-ный гомогенный раствор.

Таким образом аналогия между рыхлоупакованными высокомолек-лярными стеклами и твердыми пористыми коллоидными сорбентами спр-ведлива только для начальной стадии сорбции.

Выводы

1. В работе проведено исследование сорбционной способности и тепл-сорбции и растворения полиметилметакрилатов разного молекулярно-веса. Из экспериментальных данных рассчитаны значения $\Delta\mu_1$, $\Delta\overline{H}_1$ $\Delta\overline{S}_1$.

2. Показано, что сорбция паров дихлорэтана высокомолекулярн-образцом полиметилметакрилата сопровождается выделением тепла и р-ким уменьшением энтропии, что связано с рыхлой упаковкой стекло-разного полиметилметакрилата.

3. Показано, что по мере увеличения молекулярного веса полимети-метакрилата сорбционная способность его возрастает, теплота растворен-становится более положительной, а парциальная энтропия смешения ра-творителя становится более отрицательной величиной. Весь опытн-материал объяснен постепенным разрыхлением упаковки стеклообразно-полиметилметакрилата по мере роста длины его цепей.

Уральский государственный
университет им. Горького
Свердловск

Поступила
8.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Коллоидн. ж., 14, 367, 1952.
2. В. А. Каргин и Т. В. Гатовская, Ж. физ. химии, 30, 2051, 1956.
3. А. А. Тагер, Диссертация, Физико-химич. ин-т им. Л. Я. Карпова, 19
4. А. А. Тагер и Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
5. А. А. Тагер и М. М. Иовлева, Ж. физ. химии, 32, 1774, 1958.
6. Х. У. Усманов и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 28, 224, 1954.
7. А. А. Тагер и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 32, 1362, 1958.
8. А. А. Тагер, Р. В. Кривокорытова и П. М. Ходоров, До АН СССР, 100, 741, 1955.
9. Т. В. Гатовская, В. А. Каргин и А. А. Тагер, Ж. физ. хим 29, 883, 1955.
10. А. А. Тагер, Ж. высокомолекулярных соединений, № 1, 1939.
11. Х. Карапетьянц, Химическая термодинамика, М., 1952.
12. А. А. Тагер и О. Попова, Ж. физ. химии, 33 (принята к печати № 3), 1959.

В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 14, 1456 (1940).
А. Münster, Trans. Faraday Soc., 46, 165, 1950.
Н. Tompa, J. Chem. Phys., 21, 250, 1953.
В. А. Каргин и С. Папков, Ж. физ. химии, 7, 483, 1936; А. А. Тагер и В. А. Каргин, Ж. физ. химии, 15, 1036, 1941.
А. Münster, J. Polymer Sci., 8, 633, 1952.
С. Брунауэр, Адсорбция газов и паров, ГИИЛ, Москва, 1948.

E EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT OF VITREOUS POLYMERS ON THE PACKING DENSITY OF THEIR CHAINS

I. POLYMETHYLMETHACRYLATES

A. A. Tager, M. V. Tsilipotkina and *V. K. Doronina* (*Sverdlovsk*)

Summary

An experimental determination has been made of the isotherms of sorption of dichloro-ane and methyl isobutyrate on polymethylmethacrylates of diverse molecular weights l of the heats of solution of the specimens in dichloroethane. The quantities $\Delta\mu_1$, $\Delta\bar{H}_1$ l $\Delta\bar{S}_1$ were calculated from the data obtained. It has been shown that with increasing lecular weight of polymethylmethacrylates a regular increase in their sorption ca-ity takes place, as well as a rise in the integral and partial heats of solution and dilu-n and a fall in the partial entropy of mixing of the solvent. The experimental data explained as due to the gradual loosening of the polymethylmethacrylate packing h growth in length of the polymer chains.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРО ЗОЛОТА С СЕРЕБРОМ И МЕДЬЮ. I

Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, Д. Я. Чопоров и В. И. Лебедев

До настоящего времени еще нет количественной теории твердых раств ров. Даже для наиболее простого типа твердых растворов—бинарных спл вов—существующие приближения приложимы далеко не ко всем система и часто даже качественно не согласуются с экспериментальны результатами.

Большое значение для создания теории твердых растворов долж иметь изучение термодинамических свойств сплавов. Из многочисленн методов исследования этих свойств практически важными являются: м тод измерения электродвижущих сил, изучение равновесия некоторых х мических реакций и измерение парциальных давлений пара компонент сплава.

Подавляющая часть проведенных до сих пор исследований относит к двум первым методам. Работ, в которых проводилось бы изучение терм динамических свойств твердых растворов путем измерения парциальн давлений пара компонентов сплава, до самого последнего времени не был Это объясняется трудностью измерения чрезвычайно низких давлен пара компонентов твердых растворов. Лишь с развитием техники измер ния низких давлений пара и, в особенности, с применением радиоактивн изотопов в различных исследованиях стало возможным проведение тако рода измерений.

В последние годы в печати появились исследования по измерени давлений пара компонентов твердых растворов, но сделанные лишь д одного из компонентов [1]. Поэтому одной из основных задач нашей рабо явилась проверка применимости метода измерения давления пара для к личественного исследования термодинамических свойств твердых раств ров. С другой стороны, было интересно сравнить данные, полученн этим методом, с результатами применения других методов и сопостави экспериментальные данные с существующими приближениями теор твердых растворов.

В настоящей статье описываются данные по измерению давления тве дых золота, серебра и меди, поскольку литературные данные по давл нию насыщенного пара чистых серебра, меди и, особенно, золота весь разноречивы.

Экспериментальная часть

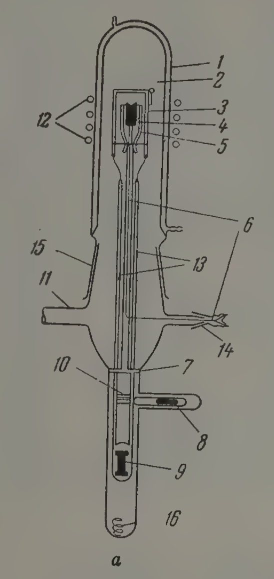
В работе использовались серебро, золото и медь 99,9%-ной чистоты, содерж щие радиоактивные изотопы Au^{198}, Ag^{110} и Cu^{64}. Радиохимическая чистота зол и меди проверялась снятием кривых распада, которые совпадали с литературны данными. Остаточной активности долгоживущих изотопов в металлах не наблю лось. Радиохимическая чистота серебра доказывалась осаждением с носителем в можных активных примесей: меди, сурьмы, висмута, железа, кадмия, золота и д Переосажденные осадки имели активность, не превышающую 0,2% от взятой акт ности серебра.

Для измерения давления пара мы выбрали эффузионный метод Кнудсена с испо зованием прибора интегрального типа (рис. 1). Эффузионная камера целиком бы

ана из молибдена. Глубина эффузионной ячейки камеры была равна 7 *мм*, а ее ние 5 *мм*. Площадь эффузионного отверстия не превышала $2 \cdot 10^{-3}$ *см*^{2}.

Испарившийся металл конденсировался на внутренней поверхности приемника, ждаемого проточной водой. Полнота конденсации паров металла на приемнике ерялась специальными опытами, в которых производилось определение колиза металла, сконденсировавшегося ниже уровня эффузионного отверстия. Это чество не превышало 0,1% от общей активности конденсата. Конденсат с прием- смывался горячей царской водкой (в случае золота) или теплой азотной кислотой (в случае серебра и меди). Кислота для смывания содержала ~10 *мг* носителя в виде соли соответствующего металла.

После удаления азотной кислоты золото из раствора осаждалось в виде сульфида, серебро — в виде бромида, а медь — в виде 8-оксихинолята.



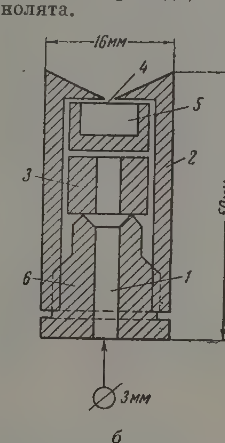


Рис. 1. *а* — прибор для измерения давления насыщенного пара: *1* — рубашка водяного охлаждения; *2* — приемник паров; *3* — кварцевый стакан с откидной крышкой, фиксирующий начало и конец экспозиции; *4* — эффузионная камера; *5* — кварцевый экран; *6* — термопара; *7* — крепление подставки для камеры; *8*, *9* — якори электромагнитов — фиксирующий и подъемный; *10* — приспособление для фиксации положения кварцевого стакана; *11* — к вакууму; *12* — индуктор для нагрева; *13* — стеклянные стойки подъемного механизма; *14* — шлиф для ввода термопары; *15* — шлиф, соединяющий приемник с прибором; *16* — амортизатор. *б* — эффузионная камера: *1* — канал для термопары; *2* — корпус камеры; *3* — поджимное кольцо; *4* — диафрагма; *5* — стакан для исследуемого вещества, *6* — основание камеры

Активность полученных осадков сравнивалась с активностью эталонов. Эталоны зились растворением в кислоте навески активного металла (золота, серебра или), употреблявшегося для измерения давления пара, и осаждением с носителем фида золота, бромида серебра или 8-оксихинолята меди соответственно из алиной части раствора. В случае золота и меди для всех образцов и эталонов снима- кривая распада, что уменьшало ошибку измерения активности ~ до 1%. Из ых по активности вычислялось количество металла, сконденсировавшегося за я опыта на приемнике.

Давление насыщенного пара металла рассчитывалось по формуле:

$$p = \frac{17{,}14m}{Stk}\sqrt{\frac{T}{M}},$$

— давление пара в *мм* рт. ст., m — количество испарившегося металла в грам- t — время в секундах, S — площадь эффузионного отверстия в *см*^{2}, T — абсоая температура, M — атомный вес металла, k — коэффициент Клаузинга, учиющий сопротивление эффузионного отверстия молекулярному потоку испарився металла.

Экспериментальные данные по давлению пара приведены в табл. 1—3. ученные данные для давления насыщенного пара серебра, золота и были обработаны методом наименьших квадратов.

Таблица

Давление насыщенного пара твердого золота

l, *мм*	$S\cdot10^{-4}$, *см*^{2}	k	t, сек.	m, *г*	$T°K$	p, *мм* рт. ст.	$\lg p$	$\frac{1}{T}\cdot$…
0,03	5,83	0,90	1320	$1,298\cdot10^{-8}$	1225	$8,020\cdot10^{-7}$	—6,096	8,1…
0,03	5,83	0,90	5400	$1,585\cdot10^{-7}$	1260	$2,427\cdot10^{-6}$	—5,632	7,9…
0,03	5,83	0,90	4200	$1,360\cdot10^{-8}$	1175	$2,590\cdot10^{-7}$	—6,587	8,5…
0,03	5,83	0,90	3600	$2,020\cdot10^{-8}$	1193	$4,520\cdot10^{-7}$	—6,445	8,3…
0,03	5,83	0,90	1800	$2,560\cdot10^{-8}$	1238	$1,162\cdot10^{-6}$	—5,934	8,0…
0,03	5,83	0,90	1800	$4,650\cdot10^{-8}$	1273	$2,145\cdot10^{-6}$	—5,668	7,8…
0,03	5,83	0,90	3000	$1,744\cdot10^{-7}$	1293	$4,870\cdot10^{-6}$	—5,313	7,7…
0,031	1,86	0,90	3600	$7,840\cdot10^{-8}$	1283	$6,215\cdot10^{-6}$	—5,207	7,7…
0,031	1,86	0,828	3615	$3,935\cdot10^{-8}$	1265	$3,070\cdot10^{-6}$	—5,513	7,90…
0,031	1,86	0,828	3800	$1,336\cdot10^{-7}$	1310	$1,009\cdot10^{-5}$	—4,996	7,63…
0,031	1,86	0,828	10800	$6,155\cdot10^{-9}$	1157	$1,321\cdot10^{-7}$	—6,879	8,64…
0,031	1,86	0,828	3660	$8,540\cdot10^{-8}$	1320	$6,655\cdot10^{-6}$	—5,177	7,57…
0,031	1,86	0,828	3600	$4,100\cdot10^{-8}$	1264	$3,210\cdot10^{-6}$	—5,494	7,9…
0,031	1,86	0,828	7200	$1,570\cdot10^{-8}$	1202	$6,000\cdot10^{-7}$	—6,222	8,31…
0,031	1,86	0,828	7200	$3,485\cdot10^{-10}$	1087	$1,266\cdot10^{-8}$	—7,897	9,20…
0,031	1,86	0,828	1200	$1,070\cdot10^{-8}$	1262	$2,517\cdot10^{-6}$	—5,599	7,92…
0,031	1,86	0,828	1950	$8,920\cdot10^{-9}$	1237	$1,278\cdot10^{-6}$	—5,893	8,08…
0,031	1,86	0,828	9000	$5,460\cdot10^{-10}$	1087	$1,587\cdot10^{-8}$	—7,799	9,20…
0,042	11,22	0,989	3600	$2,416\cdot10^{-8}$	1178	$2,695\cdot10^{-7}$	—6,569	8,48…
0,042	11,22	0,989	1800	$3,986\cdot10^{-8}$	1229	$8,817\cdot10^{-7}$	—6,055	8,13…
0,03	13,72	0,933	3600	$1,597\cdot10^{-9}$	1089	$1,395\cdot10^{-8}$	—7,854	9,18…
0,03	13,72	0,933	1800	$2,974\cdot10^{-7}$	1294	$5,666\cdot10^{-6}$	—5,247	7,72…
0,03	13,72	0,933	2700	$3,313\cdot10^{-8}$	1181	$4,019\cdot10^{-7}$	—6,396	8,46…
0,03	13,72	0,933	1800	$5,462\cdot10^{-8}$	1226	$1,013\cdot10^{-6}$	—5,994	8,15…

Таблица

Давление насыщенного пара твердого серебра

l, *мм*	$S\cdot10^{-4}$, *см*^{2}	k	t, сек.	m, *г*	$T°K$	p, *мм* рт. ст.	$\lg p$	$\frac{1}{T}\cdot10$…
0,035	6,074	0,870	1800	$1,901\cdot10^{-6}$	1101	$1,094\cdot10^{-4}$	—3,961	9,083
0,035	6,074	0,870	1800	$1,526\cdot10^{-5}$	1182	$9,090\cdot10^{-4}$	—3,042	8,460
0,035	6,074	0,870	1803	$5,902\cdot10^{-6}$	1144	$3,456\cdot10^{-4}$	—3,461	8,74…
0,035	6,074	0,870	900	$2,631\cdot10^{-5}$	1238	$3,214\cdot10^{-3}$	—2,493	8,078
0,035	6,074	0,870	3600	$8,177\cdot10^{-7}$	1040	$2,288\cdot10^{-5}$	—4,640	9,615
0,035	6,074	0,870	1800	$4,371\cdot10^{-6}$	1124	$2,540\cdot10^{-4}$	—3,595	8,897
0,035	6,074	0,870	1260	$5,592\cdot10^{-6}$	1154	$4,708\cdot10^{-4}$	—3,327	8,666
0,035	6,074	0,870	660	$1,088\cdot10^{-5}$	1212	$1,793\cdot10^{-3}$	—2,746	8,251
0,035	6,074	0,870	1200	$8,260\cdot10^{-7}$	1082	$7,087\cdot10^{-5}$	—4,149	9,242
0,017	8,74	0,950	1800	$3,226\cdot10^{-6}$	1103	$1,182\cdot10^{-4}$	—3,927	9,066
0,018	6,12	0,938	1980	$2,086\cdot10^{-6}$	1089	$8,860\cdot10^{-5}$	—4,052	9,133
0,018	6,12	0,938	1500	$6,936\cdot10^{-6}$	1144	$3,963\cdot10^{-4}$	—3,402	8,741

Ввиду сравнительно небольших интервалов температур, в которы… были произведены измерения, использовалась зависимость давления па… от температуры в виде

$$\lg p = A + B/T.$$

Экспериментальные данные хорошо описываются этим соотношением.

Для давления насыщенного пара серебра в области температур 770… 960° С мы получили уравнение:

$$\lg p = -14058/T + 8{,}8550.$$

Для давления насыщенного пара золота в области температур 820… 1050° С уравнение:

$$\lg p = -18016/T + 8{,}6833.$$

Таблица 3

Давление насыщенного пара твердой меди

мм	$S\cdot10^{-4}$, $см^{-2}$	k	t, сек.	m, г	T, °K	p, мм рт. ст.	lg p	$\frac{1}{T}\cdot10^4$
030	6,613	0,907	1320	$5,840\cdot10^{-8}$	1195	$5,465\cdot10^{-6}$	—5,262	8,368
030	6,613	0,907	3710	$5,560\cdot10^{-7}$	1235	$1,885\cdot10^{-5}$	—4,725	8,094
030	6,613	0,907	1885	$5,590\cdot10^{-7}$	1268	$3,775\cdot10^{-5}$	—4,423	7,886
030	6,613	0,907	2400	$3,940\cdot10^{-7}$	1242	$2,068\cdot10^{-5}$	—4,684	8,049
017	5,983	0,942	1380	$2,339\cdot10^{-6}$	1334	$2,352\cdot10^{-4}$	—3,628	7,496
017	5,983	0,942	1500	$7,740\cdot10^{-7}$	1286	$7,030\cdot10^{-5}$	—4,153	7,776
017	5,983	0,942	1500	$2,234\cdot10^{-7}$	1239	$1,995\cdot10^{-5}$	—4,700	8,071
030	13,72	0,933	2400	$2,740\cdot10^{-7}$	1205	$6,620\cdot10^{-6}$	—5,179	8,299
030	13,72	0,933	1200	$6,415\cdot10^{-6}$	1353	$3,286\cdot10^{-4}$	—3,483	7,391
030	13,72	0,933	1500	$2,476\cdot10^{-6}$	1281	$9,880\cdot10^{-5}$	—4,005	7,806
030	13,72	0,933	1500	$9,295\cdot10^{-7}$	1247	$3,643\cdot10^{-5}$	—4,438	8,019
010	18,86	0,980	2700	$5,600\cdot10^{-7}$	1192	$8,300\cdot10^{-6}$	—5,081	8,389
010	18,86	0,980	1800	$1,211\cdot10^{-5}$	1360	$2,874\cdot10^{-4}$	—3,541	7,353

Для давления насыщенного пара меди в области температур 920—80° С уравнение:

$$\lg p = -17320/T + 9{,}320.$$

Скрытые теплоты сублимации металлов при абсолютном нуле — ΔH_0^0 — ли рассчитаны по формуле:

$$\frac{\Delta H_0^0}{T} = -R\ln p + \left(\frac{Z_0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{тв}} - \left(\frac{Z_0 - H_0^0}{T}\right)_{\text{газ}}.$$

ачения функций $(Z_0 - H_0^0)/T$ для конденсированной и паровой фазы ли взяты из табличных данных [2].

Для расчета наиболее надежного значения ΔH_0^0 были рассчитаны значения ε_i — величины отклонений от среднего значения ΔH_0^0. Измерения с $|\gg \varepsilon_{ср}$ были отброшены, и снова были найдены исправленные значения H_0^0 и $\varepsilon_{ср}$. Точность среднего арифметического обычно рассчитывается формуле $\sigma_A = \pm\sigma/\sqrt{n}$, где σ — средняя квадратичная ошибка измений, была определена по формуле

$$\sigma = \pm\sqrt{\frac{\Sigma\varepsilon_i^2}{n-1}}.$$

Скрытые теплоты сублимации при абсолютном нуле ΔH_0^0, рассчитане описанным способом, для серебра, золота и меди составляли соответвенно:

$$67630 \pm 50,\ 87520 \pm 110,\ 80980 \pm 140\ \textit{кал/г-ат}.$$

На рис. 2, 3 и 4 приводятся давления насыщенного пара золота, серебра меди как функции обратной температуры, полученные разными авторами. я сравнения здесь же приведены результаты настоящей работы.

Для давления насыщенного пара твердого золота следует рекомендоть данные настоящей работы. По измерению давления пара твердого лота, кроме настоящей работы, имеется лишь одна работа Холла [3], которой было измерено давление пара эффузионным методом на приборе фференциального типа (в приборе, в котором, в отличие от интегральго, собирается не все испарившееся вещество, а лишь часть молекулярго пучка, выходящего из эффузионного отверстия).

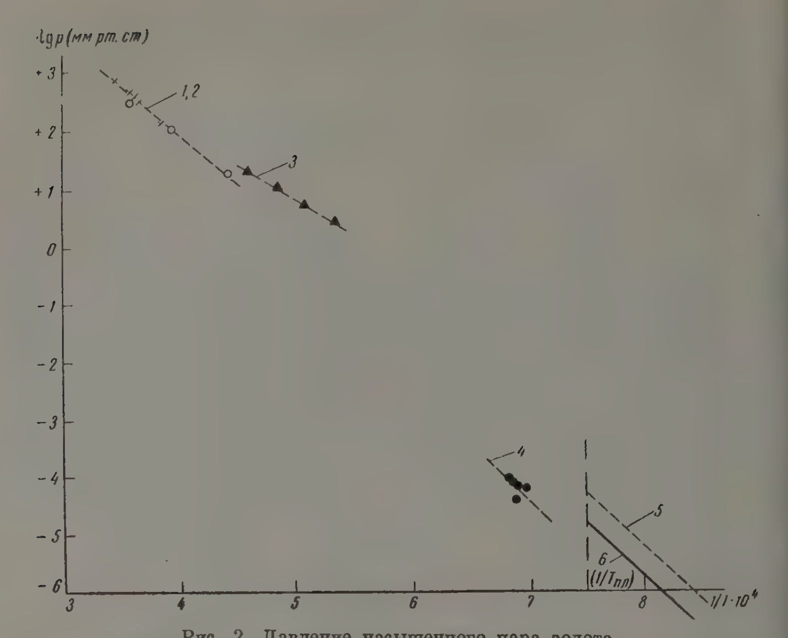


Рис. 2. Давление насыщенного пара золота

Данные работ: *1*, *2* — Руффа и Бергдала, Руффа и Коншака; *3* — Бауэра и Брюннера; *4* — Гартека; *5* — Холла; *6* — настоящей работы

Рис. 3. Давление насыщенного пара серебра

Данные работ: *1* — Гринвуда; *2* — Руффа и Бергдала; *3* — Фишера; *4* — Бауэра и Брюннера; *5* — Пиерсола; *6* — Вартенберга; *7* — Любимова и Грановской; *8* — Гартека; *9* — Макэйба и Бирченалла; *10* — Шадела и Бирченалла; *11* — Корнева; *12* — Ан. Н. Несмеянова и др.; *13* — Лэнгмюра, Джонса и Маккея; *14* — настоящей работы

Применение указанной методики и неизбежный градиент температуры жду нагреваемым металлом и горячим спаем термопары в приборе этого тора привели к систематическому завышению результатов измерений вления пара. Все имеющиеся в настоящее время данные по давлению ра жидкого золота ненадежны и могут рассматриваться как приблинные.

Как показывает анализ литературных данных и данных, полученных настоящей работе, для твердого серебра наиболее надежными данными едует считать результаты работы Макэйба и Бирченалла [4] и данные, лученные в настоящей работе. Результаты, полученные Шаделем и

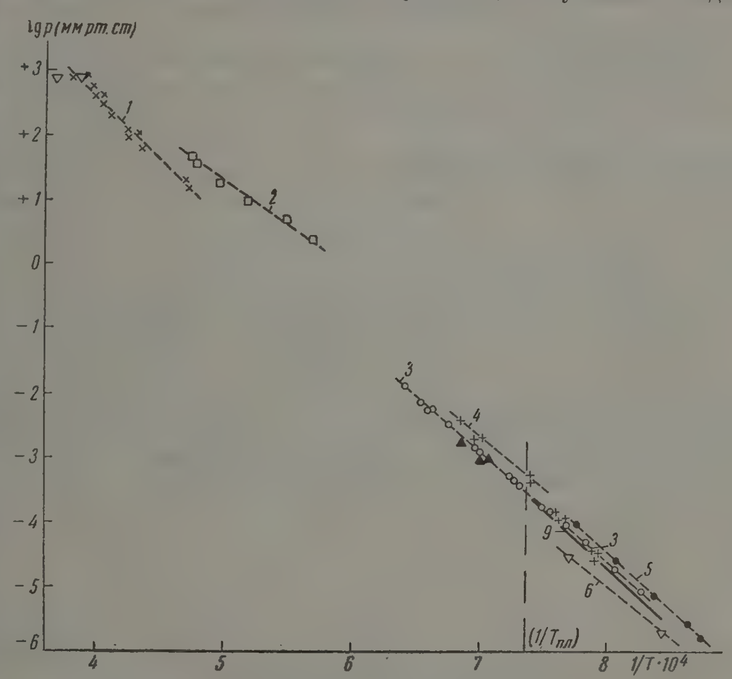


Рис. 4. Давление насыщенного пара меди

Данные работ: 1 — Руффа и Бергдала, Руффа и Коншака, Руффа и Мугдана; 2 — Бауэра и Брюннера; 3 — Герша; 4 — Маршала, Дорнта и Нортона; 5 — Доунинга, Эдвардса и Герцека; 6 — Гартека; 7 — Гринвуда (два светлых треугольника в левом верхнем углу рисунка); 8 — Лэнгмюра, Джонса м Маккея (три зачерненных треугольника в средней части рисунка); 9 — настоящей работы

рченаллом, по мнению самих авторов, являются завышенными. Результы работы Гартека [6], напротив, занижены вследствие очень больших фузионных отверстий и плохого вакуума. Результаты, полученные в ратах Лэнгмюра [7] и Ан. Н. Несмеянова с сотрудниками [8], также зажены вследствие того, что при расчетах коэффициент испарения прининлся равным единице, что, очевидно, неверно. В работе Лэнгмюра, кро того, возможна систематическая ошибка в измерении температуры. аиболее надежными данными по давлению пара жидкого серебра следует итать результаты, полученные Фишером [9].

Анализ данных по давлению пара твердой меди показывает, что результы, полученные в настоящей работе, данные работ Герша [10] и Марла, Дорнта и Нортона [11] близки друг к другу и являются наиболее стоверными. Результаты работы Эдвардса и Доунинга с соавторами [12]

завышены из-за неверного измерения температуры. Данные Гартека, к
и в случае серебра, занижены.

Для давления насыщенного пара жидкой меди, так же как и для давл
ния пара твердой меди, наиболее надежными следует признать резул
таты Герша.

Выводы

1. Методом радиоактивных индикаторов измерено давление насыще
ного пара твердого золота (в интервале температур 820—1050° С), сереб
(770—960° С) и меди (920—1080° С).

2. Даны уравнения, выражающие изменение логарифма давления па
от обратной температуры.

3. Рассчитаны скрытые теплоты сублимации при абсолютном нуле д
золота, серебра и меди, которые составили соответственно: 87520 ± 11
67630 ± 50 и 80980 ± 140 *кал/г-ат.*

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Ан. Н. Несмеянов, Л. А. Смахтин, В. И. Лебедев, Докл. А
СССР, 112, 700, 1957.
2. K. K. Kelly, Bull. Bur. Mines USA, № 385, 1935.
3. L. Hall, J. Amer. Chem. Soc., 73, 757, 1951.
4. C. L. Macabe, C. E. Birchenall, A. J. M. E., Trans., 197, 707, 1953.
5. H. M. Shadel, C. E. Birchenall, J. Metals, 188, 1134, 1950.
6. P. Harteck, Z. phys. Chem., 134, 1, 1928.
7. I. Langmuir, M. F. Mac-Kay, R. A. Jones, Phys. Rev., 30, 201, 19
8. Ан. Н. Несмеянов, Н. Ф. Лебедев, В. И. Лозгачев, Э. Г. Ч
динов, Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии (195
заседание ОТН, стр. 79—100.
9. J. Fisher, Z. anorgan. und allgem. Chem., 219, 367, 1934.
10. H. Hersh, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1529, 1953.
11. A. L. Marchall, R. Dornte, F. I. Norton, J. Amer. Chem. So
59, 1161, 1937.
12. J. H. Downing, W. Edwards, Heriek, J. Amer. Chem. Soc., 75, 246
1953.

AN INVESTIGATION INTO THE THERMODYNAMICS OF SOLID SOLUTIONS OF GOLD, SILVER AND COPPER. I

***An. N. Nesmeyanov, L. A. Smakhtin, D. Ya. Choporov* and *V. I. Lebedev* (*Moscow*)**

Summary

The saturated vapor pressures of solid gold, silver and copper have been measured
the Knudsen effusion method, employing the radioactive isotopes Au^{198}, Ag^{110} and Cu
respectively. Treatment of the experimental data according to the method of least squa
led to the following equations expressing the relation between the logarithm of t
vapor pressure and the inverse temperature.

For solid gold over the temperature range 820—1050° C

$$\log p_{mm} = -18016/T + 8.6833$$

For solid silver

$$\log p_{mm} = -14058/T + 8.8550$$

For solid copper

$$\log p_{mm} = -17320/T + 9.320.$$

From the experimental results on the saturated vapor pressures of the metals a
from reported data [2] the latent heats of sublimation at absolute zero were calculat
for gold, silver and copper, being found equal respectively to 87520 ± 110 *cal/g.a*
67630 ± 50 *cal/g.at* and 80980 ± 140 *cal/g.at.*

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 2

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ОЗОНА НА ПЛАТИНОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

К. И. Носова, А. А. Раков и В. И. Веселовский

Озон является энергичным окислителем, и ряд реакций озона связан этим его свойством.

Ряд авторов [1, 2], изучая процесс электрохимического образования она при электролизе кислородсодержащих кислот, пытались разобраться механизме возникновения скачка потенциалов при взаимодействии озона инертным электродом. Однако при рассмотрении этого вопроса не было делено должного внимания процессу образования кислородных соединий, возникающих при взаимодействии электрода с озоном, которые меют большое значение в установлении скачка потениалов озонового ектрода, а их свойства должны определять поведение озонового электро- в электрохимических процессах.

Цель данной работы заключается в том, чтобы на основе полученного спериментального материала по катодному восстановлению озона на атиновом электроде более подробно разобраться в механизме электродой реакции, протекающей в области высоких анодных потенциалов, одобно тому, как это было сделано в работах [3], посвященных изучению одного процесса в различных электрохимических системах.

Экспериментальная часть

Постановка опыта. Прибор, применяемый нами для снятия кривых отенциал — сила тока), был описан в опубликованных ранее работах нашей лаборарии [4].

Во всех опытах скорость вращения платинового микроэлектрода была равна 00 об./мин. Электрод был изготовлен в виде гладкой проволоки с видимой поверхстью 0,13 *см*².

Перед опытом электрод помещался на 5—10 мин. в горячую концентрированную NO_3, после чего промывался в бидистилляте. Потенциал электрода измерялся прв нормального водородного электрода в том же растворе при помощи катодного льтметра. Величина тока фиксировалась каждый раз при изменении потенциала 20 mV.

Озон требуемой концентрации получался в специальном электролизере при низх температурах. Озоново-кислородная смесь из электролизера поступала в реакнный сосуд или в калиброванную газовую бюретку, в которой могла разбавляться слородом до нужной концентрации. Перед впуском в прибор газ сушился концентрованной серной кислотой и анализировался на содержание в нем озона.

Проведение опыта. Перед снятием i — φ-кривых через исследуемый створ объемом 14—15 *мл* пропускалась озоново-кислородная смесь известного става в течение 30 мин. За это время потенциал электрода достигал постоянного ачения 1,6 V, которое сохранялось без изменения несколько часов после прекрания барботажа газа через раствор.

Предварительными опытами было показано, что хорошо воспроизводимые рельтаты и наиболее отчетливая форма кривой получаются на соответствующим обзом активированной поверхности электрода [4].

При снятии i — φ-кривой на электрод накладывалось напряжение, равное 1,8—7 V, и начиналось изменение его в катодном направлении до потенциала 0,1 V, после го снималась обратная кривая до потенциала 1,7—1,8 V. Одновременно через опреленные интервалы потенциалов фиксировался ток. В дальнейшем для краткости ложения мы условимся называть полярограммы, снятые при изменении потенциала ектрода от положительных значений к отрицательным, кривыми прямого хода, а ятые в обратном направлении — кривыми обратного хода.

Результаты измерений. Стационарный поте циал платинового электрода в растворах, с держащих озон. Была исследована зависимость величины стаци нарного потенциала (без тока поляризации) от температуры и концентр ции озона.

В табл. 1 приведены значения стационарного потенциала в зависимос от температуры при постоянной концентрации озона в $10N$ H_2SO_4, равн $6{,}1 \cdot 10^{-4}$ *моль/л.*

Таблица 1

t, °C	—70	—50	—30	0	+25
$\varphi_{стац}$, V	1,68	1,66	1,62	1,61	1,60

В табл. 2 дана зависимость величины стационарного потенциала плат нового электрода от концентрации озона в электролите при 25° С.

Таблица 2

O_3, *моль/л*	$8{,}05 \cdot 10^{-5}$	$1{,}74 \cdot 10^{-4}$	$3{,}62 \cdot 10^{-4}$	$1{,}54 \cdot 10^{-3}$
$\varphi_{стац}$, V	1,57	1,60	1,62	1,64

Значения потенциалов, приведенных в табл. 1 и 2, получены чере 30 мин. после начала насыщения электролита газом.

В табл. 3 приведены значения потенциала платинового электрода в за висимости от концентрации озона в газовой фазе при 25° С.

Из табл. 3 видно, что при концентрации озона в газе 0,07% электро принимает значение потенциала, равное 1,53 V. Наши данные хорошо с гласуются с данными, описанными литературе [1, 2].

Таблица 3

Концентрация O_3, газ.%	$\varphi_{стац}$, V
0,02	1,28
0,07	1,52
0,14	1,50
0,33	1,55
0,60	1,57
0,67	1,60
0,86	1,60

Из материала, изложенного в это разделе, следует, что появление уж следов озона в растворе достаточн чтобы платиновый электрод принял вы сокий анодный потенциал (1,5 V). Эт явление может быть использовано дл качественного определения озона в га и растворе.

Реакция катодного во становления озона в 10 H_2SO_4 при 25° С. Изучение электр химических свойств озона и кинетики катодного восстановления его н платиновом электроде проводилось полярографическим методом в зав симости от концентрации озона в электролите.

На рис. 1 приведена полярограмма, снятая в 10 N H_2SO_4, насыщенн воздухом, при 25° С. Волна с $\varphi_{1/2} = 0{,}68$ V соответствует процессу к тодного восстановления кислорода до перекиси водорода [5]. На том ж рисунке приведены полярографические кривые прямого и обратного ход полученные при 25° С на вращающемся платиновом микроэлектроде в ра творе 10 N H_2SO_4, насыщенной 20%-ным озоном. Как видно из рисунк на кривой прямого хода имеются две волны, разделенные четкой площа кой предельного тока. Волна с $\varphi_{1/2} = 0{,}68$ V соответствует процессу во становления кислорода до перекиси водорода. Волна с $\varphi_{1/2} = 1{,}30$ V хара

ризует процесс катодного восстановления озона на платиновом электро- Величина предельного тока этой волны прямо пропорциональна кон- трации озона в растворе или в газовой фазе при постоянной скорости ащения электрода. На рис. 2 показана зависимость величины предель- го тока волны восстановления озона от концентрации его в электро- те. Наличие линейной зависимости между концентрацией озона в рас- оре и величиной диффузионного тока может служить основой для коли- ственного анализа озона в растворе или газе методом полярографии.

В табл. 4 приведены значения предельных токов озоновой и кислород- й волн, полученных в 10 N H_2SO_4 при 25° С и разных концентрациях она в растворе.

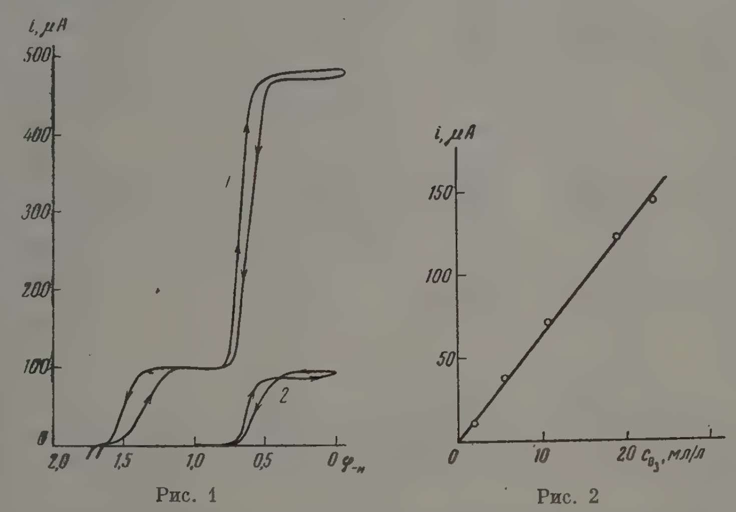


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Катодные полярограммы, полученные в 10 N H_2SO_4; *1* — катодные полярограммы, снятые в растворе, насыщенном озоном, при прямом и обратном ходе; *2* — катодные полярограммы, полученные в растворе, насыщенном кислородом, при прямом и обратном ходе

Рис. 2. Кривая зависимости величины диффузионного тока от концентрации озона в электролите

Было установлено, что в течение 2 час. в условиях опыта практически происходит разложения озона. В табл. 5 даны величины предельных ков, полученных при полярографии одного и того же раствора в те- ние 2 час.

Таблица 4

Концентрация O_3 в растворе, *мл/л*	2,6	4,4	12, 2	16,6	18, 8	26,6	0, 4
$i_{d_{O_3}}$, μA	19	32	80	106	120	170	5.0
$i_{d_{O_2}}$, μA	241	288	360	360	510	560	—

Таблица 5

Время после насыщения O_3 раствора, минуты	10	60	120
$i_{d_{O_3}}$, μA	154	160	162

Как видно из рис. 1, обратный ход полярографической кривой такж имеет две волны, но с другими значениями потенциалов полувол ($\varphi_{1/2}$= 0,65 V и $\varphi_{1/2}$= 1,55 V).

Различие в значениях потенциалов полуволн восстановления озон при прямом и обратном ходе полярограмм, т. е. наличие петли гистерезис между ними, по-видимому, обусловлено необратимостью процесса.

Влияние температуры на катодное восст новление озона. Восстановление озона на платиновом электрод проводилось при —70, —50, —30, 0 и +25° С. На полярограммах, сняты в 10 N H_2SO_4, насыщенной озоном, пр —30° С в области потенциалов восст новления озона наблюдаются две волн (рис. 3) ($\varphi'_{1/2}$= 1,55 V и $\varphi''_{1/2}$= 1,23 V Разделение озоновой волны на два уч стка особенно хорошо наблюдается пр —70° С (рис. 4) ($\varphi'_{1/2}$ = 1,53 V и $\varphi''_{1/2}$ =1,18 V).

Таблица 6

Состав электролита, N	$\varphi_{1/2}$ прямого хода, V	$\varphi_{1/2}$ обратного хода, V
0,1 H_2SO_4	1,21	1,32
1,0 H_2SO_4	1,22	1,36
10,0 H_2SO_4	1,29	1,50
5,6 $HClO_4$	1,30	1,50

При низких температурах строго линейной зависимости между величино диффузионного тока озоновой волны концентрацией озона в растворе не н блюдалось. Следует отметить, что потенциал полуволны восстановлени кислорода при низких температурах сдвигается в сторону отрицательны значений.

Было замечено, что чем ниже температура электролита, тем больш петля гистерезиса между кислородными волнами при прямом и обратно ходе полярографических кривых.

Влияние концентрации водородных ионов анионного состава электролита на электрох

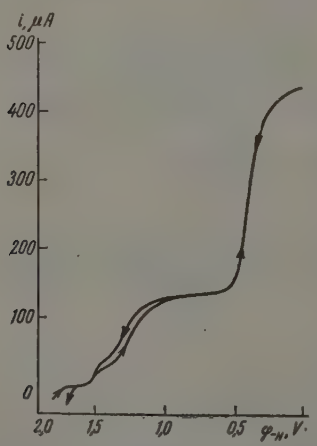


Рис. 3. Катодная полярограмма, полученная в 10 N H_2SO_4, насыщенной озоном при —30° С (прямой и обратный ход)

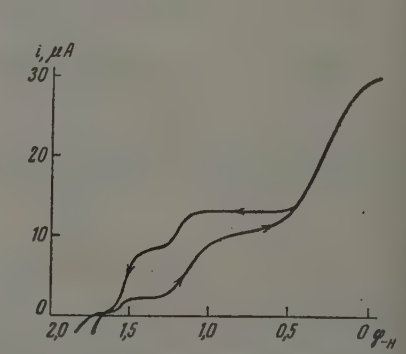


Рис. 4. Катодная полярограмма, полученная в 10 N H_2SO_4, насыщенной озоном при —70° С (прямой и обратный ход)

мическое восстановление озона. Полярограммы элек трохимического восстановления озона на платиновом электроде был сняты в растворах 0,1; 1,0; 10 N H_2SO_4; 0,1 и 5,6 N $HClO_4$.

Величина предельного тока и $\varphi_{1/2}$ волны восстановления озона, полу ченная при 25° С в растворах серной и хлорной кислот, зависит от концен трации водородных ионов и не зависит от природы аниона кислоты

табл. 6 приведены потенциалы полуволн восстановления озона для пря-
о и обратного хода кривых, снятых в растворах серной и хлорной кислот
 25° С.

Из данных, приведенных в табл. 6, видно, что с уменьшением концен-
ции кислоты петля гистерезиса между озоновой волной при прямом и
ратном ходе полярограммы уменьшается, соответственно сдвигается
енциал полуволны в отрицательную сторону. Из этого следует, что
оцесс восстановления озона в слабокислых растворах идет с большим
енапряжением, и в этом случае устанавливается линейная зависимость
ичины предельного тока от концентрации озона растворенного в 1,0
.1 N H_2SO_4, и парциального давления озона в газе. Этот факт подтвер-
ает применимость закона Генри к случаю растворения озона в серной
слоте разной концентрации в пределах содержания его в газовой фазе
),5 до 25% и выше, что было показано ранее в работах других исследо-
елей [6]. Величина предельного тока волны восстановления озона
щественно зависит от концентрации кислоты, увеличиваясь при разбавле-
 последней. Возможной причиной этого явления может быть увеличе-
 коэффициента диффузии с изменением вязкости раствора при его раз-
лении. Полярограммы, полученные в хлорной кислоте, ничем не отли-
отся от полярограмм, снятых в серной кислоте, если опыты проводятся
 25° С. При снижении температуры электролита ($HClO_4$) до —50° С
блюдается не которое отличие, заключающееся в том, что разделение
ны восстановления озона на две части на кривой прямого хода выраже-
 слабо.

Обсуждение результатов

Исходя из значений свободной энергии озона и воды [5] для электро-
мического процесса $O_2 + H_2O = O_3 + 2H + 2e$, получаем, что по-
циал данной реакции будет равен 2,07 V.

Несоответствие величины потенциала измеренного озонового электрода
еличиной, рассчитанной из термодинамических данных, вызвано необра-
мостью реакций, протекающих на электроде, и, по-видимому, главной
ичиной, вызывающей отклонение от равновесного потенциала озонового
ектрода, является возникновение сопряженных реакций, сдвигающих
енциал озонового электрода в сторону более отрицательных значений.
ально существующей сопряженной в данных условиях реакции при этих
ачениях потенциалов может являться процесс выделения кислорода.
оэтому реализация обратимого равновесного потенциала озонового элек-
ода может быть осуществлена в том случае, если будет найден электрод-
й материал, обладающий значительно бо́льшим кислородным перена-
яжением, чем золото и платина.

Известно, что окислительное число озона может быть различным в за-
симости от того, сколько атомов кислорода отдается окисляющемуся
ществу. В одних случаях возможны реакции с присоединением всей мо-
кулы озона к окисляющемуся веществу с образованием озонидов, в дру-
х окисляющиеся вещества присоединяют только один атом кислорода
 озона, а оставшиеся два атома образуют молекулу кислорода. Более
ожные реакции являются, вероятно, результатом комбинации этих
ух.

И в первом и во втором случае происходит присоединение электрона
молекуле озона или атому кислорода, поэтому величина сродства к элек-
ону этих веществ при прочих равных условиях может служить энерге-
ческой характеристикой данных реакций.

Для озона энергия сродства к электрону равна 67 *ккал*, а для кисло-
да 22 *ккал* [7].

Однако образование и устойчивость озонидов определяются интервалом
мператур от —70 до —30° С. Повышение температуры приводит к доста-

точно быстрому их разрушению с выделением кислорода и радикал гидроксила, которые и обусловливают окислительные свойства иона При температуре выше нуля окислительные свойства озона обусловли ются в основном атомарным кислородом, образующимся при разложен озона.

На основании вышеизложенного мы приходим к выводу, что на повер ности платины, контактирующей с озоном, в присутствии электроли в зависимости от температуры среды возможны как реакция $O_3 = O_2 +$ так и $O_3 + e = O^-_3$. Соотношение между этими реакциями будет, в перв очередь, определяться температурным фактором. Наши экспериментал ные данные позволяют заключить, что первая реакция будет определя щей электродный процесс при температуре выше нуля. В этих услови процесс восстановления протекает в одну стадию. При —30° С и ни имеет место вторая реакция; при этом процесс восстановления озона ид в две стадии.

Можно предполагать, что на поверхности платины в кислой сред насыщенной озоном, протекают следующие реакции:

При температуре выше нуля

$$O_3 = O_2 + O;$$

$$PtO + O \rightarrow PtO\,[O]_{адс};$$

$$PtO\,[O] \rightarrow PtO + {}^1/_2\,O_2;$$

При температуре ниже —30° С

$$O_3 + e^- \rightarrow O_3^-; \quad O_3^- + H^+ \rightarrow O_2 + OH;$$

$$PtO + 2OH \rightarrow PtO\,[O]_{адс} + H_2O; \qquad PtO\,[O]_{адс} \rightarrow PtO + {}^1/_2\,O_2.$$

Катодная поляризация платинового электрода, погруженного в кисл ту, насыщенную озоново-кислородной смесью, приводит к восстановлени озона до молекулярного кислорода, кинетическая кривая этого процес имеет две полярографические волны с $\varphi_{1/2} = 1{,}36$ V и $\varphi_{1/2} = 0{,}68$ V. Вол с $\varphi_{1/2} = 1{,}36$ V характеризует процесс восстановления озона, так как пр дельный ток ее прямо пропорционален концентрации озона. Анализ да ных, полученных при катодном восстановлении озона, позволяет утве ждать, что в нашем случае единственным продуктом исследуемой реакц является кислород. Подтверждением этого может служить наблюдаем зависимость величины предельного тока волны восстановления кислоро от концентрации растворенного озона. Кислород, образующийся при во становлении озона, создает повышенную концентрацию в приэлектродно слое по сравнению с концентрацией кислорода в объеме раствора, поэто при потенциалах восстановления кислорода предельный ток (i_{dO_2}), буд определяться не только концентрацией его в электролите, но и кислородо образованным при восстановлении озона.

Каталитический распад озона в условиях опыта, как это было показ но выше, крайне незначителен. Таким образом, если учесть, что озон оки ляет поверхность платинового электрода до высших кислородных соед нений и что при этом одновременно образуется молекулярный кислоро то механизм катодного восстановления его на электроде при температур выше нуля градусов можно себе представить в виде следующей схемы:

$$PtO + O_3 \rightarrow PtO\,[O]_{адс} + O_2;$$

$$PtO\,[O]_{адс} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PtO + H_2O.$$

Об участии кислородных соединений платины в этом электрохими ском процессе указывает определенная зависимость величины дифф зионного тока от состояния поверхности электрода (влияние предвар тельной активации электрода). Следует указать, что исследуемый проце

вляется чисто электронным, о чем свидетельствует величина наклона рографической волны, которая соответствует 450 mV. Восстановле- озона на платиновом электроде следует представлять в виде сложного ческого и электрохимического процесса, идущего необратимо с боль- перенапряжением. С понижением температуры раствора до —70° С низм и кинетика электрохимического процесса меняются; появление волн в области потенциалов восстановления озона указывает на суще- вание двух стадий процесса. Понижение температуры приводит к тор- нию реакции $O_3 = O_2 + O$ и благоприятствует адсорбционному вза- ействию платины с озоном с последующей стадией его ионизации до ю реакции $O_3 + e^- \rightarrow O_3^-$. Этой реакции, по-видимому, соответствует рографическая волна с $\varphi_{1/2} = 1,5$ V. Дальнейший процесс приводит му, что ион озонида (O_3) окисляет [7] платину до образования поверх- ного высшего кислородного соединения по следующей схеме:

$$O_3^- + H^+ \rightarrow O_2 + OH;$$

$$PtO + 2OH \rightarrow PtO\,[O]_{адс} + H_2O;$$

$$PtO\,[O]_{адс} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow PtO + H_2O.$$

Процессу восстановления высшего кислородного соединения платины ветствует, очевидно, вторая волна с $\varphi_{1/2} = +1,18$ V. Как видно из при- нных данных, перенапряжение восстановления озона с понижением ературы увеличивается. Это обусловлено стабилизацией кислородных инений платины, что подтверждается данными, полученными из из- ний спада потенциала после размыкания тока поляризации, и изме- й при помощи переменного тока. Анализ полученных эксперименталь- данных приводит к заключению, что процесс катодного восстановления а и механизм возникновения скачка потенциала озонового электрода бежно должны проходить через стадию хемосорбционного взаимодей- и озона и продуктов его распада с поверхностью электрода с образова- поверхностных кислородных соединений металла, специфические ства которых будут определять кинетику и механизм электрохимиче- о процесса.

Выводы

Исследованы электрохимические свойства озона, растворенного ной кислоте, методом полярографии на вращающемся платиновом троде при 25, 0, —30, —50 и —70° С.

Катодное восстановление растворенного озона дает полярографиче- волну с $\varphi_{1/2} = 1,30$ V и $\varphi_{1/2} = 1,56$ V (при прямом и обратном ходе рографической кривой) и предельным током, пропорциональным кон- рации озона в растворе.

Показана возможность применения метода катодной полярографии щающимся платиновым электродом для количественного определения в растворе и в газовой фазе.

Установлено, что при —50 и —70° С восстановление озона идет стадии, и дано истолкование этому явлению.

Предложен возможный механизм катодного восстановления озона, очающийся в том, что в качестве реакции, определяющей скорость есса, принимается реакция образования и восстановления поверх- ых кислородных соединений платины.

изико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Gräfenberg, Z. anorgan. Chem., 36, 355, 1903; E. Briner, T. Haf Helv. chim. acta, 20, 1510, 1937; E. Briner, Helv. chim. acta, 24, 109, 1941; E. Briner A. Valda, Helv. chim. acta, 25, 98, 1942; E. Bri Helv. chim. acta, 26, 1829, 1943; 31, 172, 1948; Bull. Soc. chim. France, 1, 1,
2. J. Inglis., J. Chem. Soc., 83, 1010, 1903.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1953; Л. М. Елина, Т. И. Борисова, И. И. Залкинд, Ж. химии, 28, 785, 1954; Н. А. Томашов и А. З. Валиулина, Ж. химии, 46, 417, 1952; К. Н. Розенталь и В. И. Веселовск Докл. АН СССР, 111, 637, 1956.
4. А. А. Раков и К. И. Розенталь, Заводск. лаборатория, 4, 495, К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1953; Е. И. Яковлева и К. И. Розенталь и др., Ж. физ. хими 937, 1956.
5. В. М. Латимер, Окислительное состояние элементов и их потенциалы,
6. Л. И. Каштанов и О. Н. Олещук, Ж. общ. химии, 7, 839, 1937.
7. И. А. Казарновский, Докл. АН СССР, 59, 67, 1948; И. А. Казарн ский, Б. П. Никольский и др., Докл. АН СССР, 64, 69, 1949; Б. П. кольский, Л. И. Казарновская и др., Докл. АН СССР, 67, 713,

---

A STUDY OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF OZONE ON THE PLATINUM ELECTRODE BY THE METHOD OF CATHODIC POLAROGRAPH

K. I. Nosova, A. A. Rakov and *V. I. Veselovskiĭ (Moscow)*

Summary

The electrochemical properties of ozone dissolved in sulfuric acid have been stu polarographically on the rotating platinum electrode at 25, 0,—30, —50 and —70°

The cathodic reduction of dissolved ozone gives a polarographic wave with φ = 1.30 and $\varphi_{1/2}$ = 1.56 V. (for direct and reverse passage along the polarographic c and with a limiting current proportional to the concentration of ozone in the solutio

It has been shown that the method of cathodic polarography with the rotating tinum electrode may be used for the quantitative determination of ozone in solution in the gaseous phase.

It has been established that the reduction of ozone at —50 and —70° C takes in two stages and an interpretation has been given for this phenomenon.

A possible mechanism for the cathodic reduction of ozone has been proposed in w the rate determining stage of the reaction is assumed to be the formation and reducti surface oxygen compounds of platinum.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 2

[КИН]ЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В РАСТВОРАХ СМЕСЕЙ СОЛЕЙ [$KCl(K_2SO_4) + K_3PO_4(K_2HPO_4, K_2CO_3)$]

Л. К. Лепинь, А. Я. Вайваде и З. Ф. Ошис

[В] ряде наших работ [1—6], на основании исследований кинетики окис[ления] железа при низкой температуре (20° С) в водных растворах солей, [хим]ического и фазового состава продуктов окисления и изменений соста[ва р]астворов (pH, концентрации ионов окисляемого металла), было по[каза]но, что наблюдаемое частичное торможение коррозии этого металла [в ра]створах нейтральных солей щелочных металлов (хлориды, сульфаты) [мож]но быть связано с электрофоретической блокировкой катодных [учас]тков поверхности металла положительно заряженными частицами [гидр]оокиси железа [γ-модификации ее метаформы, γ-FeO(OH)], которая [в из]ученных условиях при стационарном значении pH, равном 6,8—6,9, [явля]ется основным стабильным продуктом окисления металла. Эффектив[ност]ь этой блокировки становится особенно заметной при концентрации [раст]вора, равной и выше 1,0 *N*, вследствие возрастающего появления [в ра]створе ионов железа. Высказанное предположение подтверждается [такж]е и результатами изучения в тех же растворах при тех же условиях [изме]нений электродного потенциала железа [6, 7], который при параллель[ном] уменьшении скорости коррозии сдвигается в отрицательную сторону [как] со временем, так и с концентрацией соли.

[П]ри исследовании окисления железа в растворах фосфатов или карбо[нато]в щелочных металлов как ингибиторов коррозии, при низкой кон[цент]рации имеют место те же явления, что и в растворах хлоридов или [суль]фатов, но при возрастании концентрации ингибиторов мы встречаем[ся с] другим типом торможения процесса окисления железа [2—5], благо[даря] изменению химического и фазового состава продуктов окисления и [изме]нению их коллоидно-химических и, в особенности, их электрокинети[ческ]их свойств. Торможение коррозии железа в этих растворах вызывает[ся] электрофоретической блокировкой анодных участков поверхности [мета]лла отрицательно заряженными частицами нерастворимых продуктов [окис]ления (фосфатов железа, карбоната железа, α-модификации метафор[мы] гидроокиси железа, α-FeO(OH), обладающей более кислотными свой[ства]ми), что влечет за собой более резкое замедление всего процесса окис[лен]ия, вплоть до полной пассивации поверхности металла при достижении [опр]еделенных значений pH и концентрации растворов [6].

[Е]стественно возникает вопрос о характере торможения коррозии же[леза] (а также и других металлов) в растворах смесей вышеназванных со[лей,] каждая из которых может привести к образованию различных продук[тов] окисления с различными коллоидно-химическими свойствами.

[Н]есмотря на то, что в реальных условиях коррозия железа в водных [рас]творах протекает именно в присутствии многих солей (морская кор[роз]ия, коррозия в различных производственных жидкостях), вопрос [этот] полностью еще не выяснен и изучался менее систематически, чем во[прос] о коррозии металлов в растворах отдельно взятых солей. Рассмотрим [снач]ала некоторые литературные данные.

[Э]ванс [8] в опытах с растворами NaCl и Na_2SO_4 констатировал, что малое содер[жан]ие этих солей в растворах (от 2 до 25 частей соли на 100 000 частей воды) не ска[зыва]ется на замедляющем действии фосфатов, но при более высокой концентрации

хлорида или сульфата коррозия железа усиливается, особенно, в присутствии х рида и при полупогружении образца металла в раствор, и, чтобы замедлить проц требуется повышение концентрации фосфатов [9].

В работе Герцога [10] указывалось, что замедляющее действие фосфатов в 0, раствора NaCl наиболее резко выявляется при pH = 5,0, а в работах И. Ште Ц. Гульянской и К. Некрасова [11] было также отмечено, что торможение ко зии с помощью фосфатов зависит от аниона присутствующей в растворе второй с

Миерс и Эванс [12], изучая замедляющее действие карбоната калия на ко зию железа в водных растворах солей нашли, что в присутствии сульфата корро вызывается легче, чем в присутствии ионов хлора, йода или нитрата.

М. А. Розенберг с сотрудниками [13], исследуя действие фосфатов на корро железа, констатировала, что замедление коррозии в растворах, содержащих хлор (котельные воды), достигается только при достаточно высокой концентрации PO ионов, на что указывается и в работах Эванса [9].

И. Л. Розенфельд [14], исследуя катодную и анодную поляризацию желез электродов в растворе смеси NaCl, Na_2SO_4, Na_2CO_3, $NaHCO_3$ при содержании в воде соответственно 0,025; 0,057; 0,580 и 0,420 *г/л* с добавкой гексаметафосф констатировал, что в зависимости от количества последнего при pH = 9,2 можно наб дать как торможение, так и усиление процесса коррозии.

Из этого краткого сопоставления имеющихся данных по корро железа в растворах смесей солей можно заключить, что торможение к розии связано с соотношением концентраций находящихся в раств солей: одной, в присутствии которой коррозия развивается, и друг которая оказывает сильно замедляющее действие. Именно к этому выв приходит Эванс [15], обсуждая влияние фосфатов и карбонатов на кор зию железа в растворах, содержащих ионы хлора. Согласно Эвансу, тех пор пока последние будут в избытке, в качестве главного анодн продукта образуется $FeCl_2$, переход его в нерастворимые гидрат заки фосфат или карбонат происходит вдали от поверхности металла, и тор жение поэтому не достигается. Если же, напротив, ввести достаточное личество OH^-- или PO_4^{3-}-ионов, тогда образование осадков происход в непосредственном контакте с металлом, и коррозия замедляется. По ме увеличения концентрации ионов хлора должна быть увеличена и конц трация ингибитора, чтобы вызвать осаждение переходящих в раст ионов железа вблизи поверхности металла. А так как концентрация об зующихся ионов железа растет с концентрацией ионов хлора, то, согл но Эвансу, в разбавленных растворах требуется меньшее количест ингибитора, чем в концентрированных.

Объяснение Эванса в первом приближении можно считать правильны поскольку торможение коррозии связывается с появлением новых ф с осаждением на поверхности металла нерастворимых продуктов окис ния. Однако, многие важные детали остаются при этом не вполне ясным Прежде всего неясно, как связать место осаждения этих продуктов со ск ростью осаждения: ибо, именно, эта последняя и должна иметь значени входя, как это очевидно, в качестве составляющей в суммарную скорос процесса коррозии. Далее следует иметь в виду, что при низких темпе турах в более концентрированных растворах отдельно взятых хлорид (сульфатов), как уже отмечалось выше, скорость коррозии вообще мень чем скорость, наблюдаемая в чистой воде или разбавленных растворах [Несмотря на это, согласно приведенным данным, для подавления это более медленного процесса требуется введение в раствор большего коли ства замедлителя. Ясно, что, оставляя без внимания коллоидно-химическ и, в особенности, электрокинетические свойства продуктов окислени нельзя придти к удовлетворительному решению вопроса о механизме т можения или усиления коррозии в рассматриваемых сложных система

В этой работе была поставлена задача сопоставить кинетику и характ коррозии железа в растворах отдельно взятых солей (KCl, K_2SO_4, K_2HP K_3PO_4, K_2CO_3) и в растворах бинарных смесей этих солей, варьируя по оч реди концентрацию последних трех при заданной концентрации одн из первых двух, и наоборот.

Экспериментальная часть

Как и в предыдущих наших работах, для опытов была взята сталь 10*. ыты проводились при полном погружении пластинок металла в раство- в статических условиях при 20° С. Отношение поверхности к объему створа равнялось 7 : 50. Количество окислившегося металла определя- сь по изменению веса пластинок, причем последние взвешивались сна- ла с приставшими продуктами окисления, а затем после их удаления целью суждения о степени сцепляемости их с металлом.

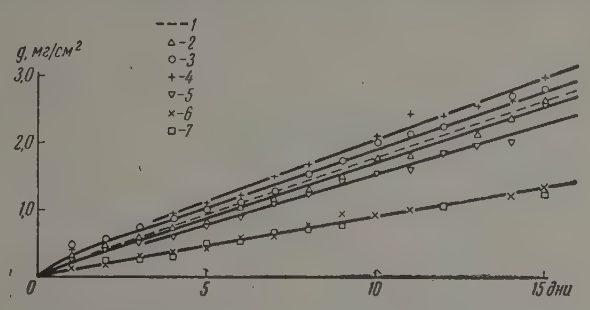


Рис. 1. Коррозия железа в 0,1 N растворе KCl в смеси с различными количествами K_2HPO_4: *1* — 0,1 N раствор KCl; *2* — 0,1 N KCl + 0,0001 N K_2HPO_4; *3* — 0,1 N KCl + 0,001 N K_2HPO_4; *4* — 0,1 N KCl + + 0,01 N K_2HPO_4; *5* — 0,1 N KCl + 0,1 N K_2HPO_4; *6* — 0,1 N KCl + 0,5 N K_2HPO_4; *7* — 0,1 N KCl + 1,0 N K_2HPO_4

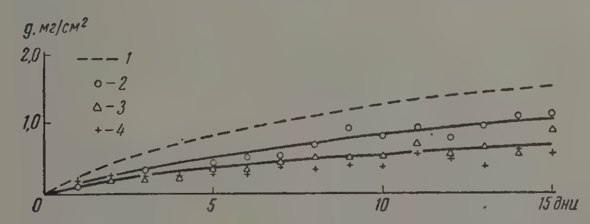


Рис. 2. Коррозия железа в 4,0 N растворе KCl в смеси с различными количествами $K_2HPO_4(K_3PO_4)$: *1* — 4,0 N раствор KCl; *2* — 4 N KCl + 0,1 N K_3PO_4; *3* — 4N KCl + 1,0 N K_3PO_4; *4*—4NKCl + 1,0 N K_2HPO_4

На рис. 1 представлено одно из типичных семейств кривых $g — f\ (t)$ де g — вес в *мг/см²* прокорродировавшего металла ко времени t) для рас- оров K_2HPO_4 в смеси с 0,1 N KCl. Пунктиром показана кривая окисле- ия железа в чистом 0,1 N растворе KCl. Аналогичные семейства кривых ыли получены для растворов других бинарных смесей при концентрациях Cl, не превышающих 1,0 N.

При более высоких концентрациях ионов хлора (>1,0 N) наблюдается есколько иной тип кривых, одно из семейств которых представлено рис. 2.

По полученным кинетическим кривым были затем построены представ- енные на рис. 3—5 в полулогарифмической шкале кривые скорость кор- озии ($\Delta g / \Delta t$ в *мг/см²*/15 дней)—концентрация фосфатов или карбоната(c_i) ри заданной концентрации хлорида или сульфата калия, а также для

* Состав: C—0,13%; Si — 0,28%; Mn—0,55%; P —0,036%; S—0,042%; остальное Fe.

большей ясности взаимного влияния солей, кривые $\Delta g / \Delta t$ — концент ция KCl или K_2SO_4 (c_s) при заданной концентрации замедлителя.

Параллельно с изучением кинетики окисления в указанных сре измерялись также изменения pH растворов в ходе коррозии и изуча химический и фазовый состав нерастворимых продуктов окисления, вы ляющихся как в объеме раствора, так и на поверхности пластинок кор дирующего металла в виде скоплений осадков или пленок. Применял методы как химического, так и рентгенографического анализа.

Обсуждение результатов

Рассматривая полученные данные, следует прежде всего отметить, характер кривых $g = f(t)$ сохраняется почти неизмененным при перех от растворов единичных солей и растворам смесей солей. Почти для в случаев при концентрациях ионов хлора или сульфата, равных или ни 1,0 N, характерно, что скорость процесса быстро изменяется лишь в начальной стадии (сутки и менее), а затем устанавливается стационарн режим окисления железа с практически постоянной скоростью и посто ным значением pH (кривые g, t переходят в прямые).

В работе Л. Лепинь и А. Локенбах, касающейся начальной стадии ок ления [16], было показано, что указанный характер кинетических крив в случае коррозии железа в растворе KCl (при $N \leqslant 1{,}0$), хотя и связ с целым рядом процессов, происходящих на поверхности металла, в осно ном определяется ростом новых отложений из продуктов окисления в да ном растворе. В силу этого в начальной стадии для процесса окислен металла справедлив параболический закон ($g = k\sqrt{t}$). Предельная толщ на этих отложений зависит от условий, в которых протекает проце (вертикальное или наклонное погружение образца, отсутствие перемеш вания и т. д.), и концентрации соли в растворе. Коль скоро этот пред достигнут, скорость в дальнейшем практически не меняется. Нужно взя очень большие времена наблюдений, чтобы констатировать последующ характер изменений в образовавшихся пленках и осадках на поверхнос металла [17].

Отмеченные закономерности сохраняются, по-видимому, и в раствор смесей солей вышеуказанного состава, причем различие в скоростях ок ления при установившемся стационарном режиме определяется, очеви но, свойствами образовавшихся пленок и осадков, которые зависят от с става раствора.

Как видно из рис. 3—5, увеличение концентрации фосфатов, как и ка боната, при заданной концентрации хлорида калия или сульфата кал (если последняя не превышает 1,0 N), сначала усиливает коррозию, дел ее выше, чем в растворах чистого KCl (K_2SO_4), а затем наступает резк замедление, вплоть до полной пассивации поверхности железа, прич концентрация K_3PO_4, K_2HPO_4 или K_2CO_3, вызывающая это замедлени лежит примерно на один порядок выше значения, характерного д раствора чистого ингибитора.

Таким образом кривые $\Delta g / \Delta t = f(\lg c_i)$ для смесей солей занимают нек торое среднее положение между кривой для растворов чистого хлорида (сул фата) калия (пунктирная кривая) и кривой для чистых фосфатов или ка боната (кривые *1* соответствующих рисунков) и имеют при этом максимум которых в этом интервале концентраций при тех же условиях нет на кр вых $\Delta g / \Delta t$, $\lg c$ для растворов отдельно взятых солей.

В более концентрированных растворах хлорида калия ($>1{,}0$ N) в которых, как уже указывалось выше, не устанавливается стационарн

---

* Насыщенный раствор KCl имеет концентрацию, близкую к 4,0N, в смес с фосфатами или карбонатами растворимость KCl может быть понижена примерно 3,5—2,5N, в зависимости от концентрации фосфата.

ким коррозии, имеет место более плавное снижение скорости коррозии и добавках второй соли, не обнаруживается максимума на кривой $g/\Delta t$, $\lg c_i$, но не достигается и полное торможение процесса. Судя по ду кривой, оно могло бы быть достигнуто в сверхконцентрированных ресыщенных) растворах K_3PO_4, K_2HPO_4 или K_2CO_3.

Картина совместного, противоположного воздействия двух солей на ррозию железа в водных растворах становится, пожалуй, еще более глядной, если рассматривать, при заданной добавке ингибитора, кривые $g/\Delta t$, $\lg c_s$ (рис. 6). Здесь особенно резко выявляется роль концентраи нейтральной соли (KCl, K_2SO_4) и трудность пассивации поверхности галла при ее высоком значении.

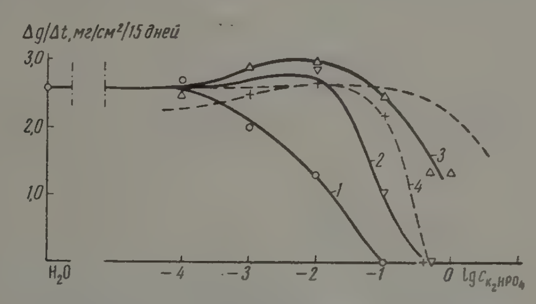


Рис. 3. Скорость коррозии железа в растворах $KCl(K_2SO_4)$ в зависимости от концентрации K_2HPO_4: *1* — $K_2HPO_4 + H_2O$; *2* — $+0{,}01\,N$ KCl; *3* — $+0{,}1\,N$ KCl; *4* — $+0{,}1\,N$ K_2SO_4

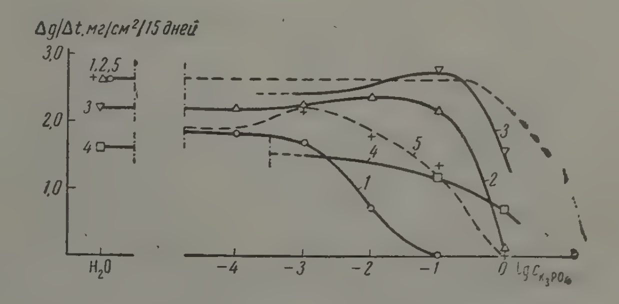


Рис. 4. Скорость коррозии железа в растворах $KCl(K_2SO_4)$ в зависимости от концентрации K_3PO_4: *1* — $H_2O + K_3PO_4$; *2* — $+0{,}1\,N$ KCl; *3* — $+1{,}0\,N$ KCl; *4* — $+4{,}0\,N$ KCl; *5* — $+0{,}1\,N$ K_2SO_4

Вряд ли можно сомневаться в том, что описанные изменения в скороях коррозии при добавках второй соли являются следствием изменений свойствах и поведении выделяющихся новых фаз.

Как уже указывалось в начале статьи, при достаточной концентрации $^{-}$- или SO_4^{2-}-ионов частицы образующихся нерастворимых продуктов исления металла несут на своей поверхности положительный заряд дсорбция ионов железа, концентрация которых увеличивается с увеличением концентрации ионов хлора или сульфата), коррозия же железа растворах фосфатов или карбоната при достаточной их концентрации риводит к появлению отрицательно заряженных частиц осадков (адсорбия ионов PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, а также OH^- при достаточно высоком pH [6]). стественно заключить, что одновременное появление разноименно за-

ряженных частиц не может не привести к их взаимной коагуляции и, в
следствие этого, к снижению суммарного заряда частиц (ζ-потенциа
поверхности частиц). Отсюда далее следует, что при определенном сост
смеси электролитов должна нарушаться электрофоретическая блокиров
как катодных, так и анодных участков поверхности металла, и скоро
коррозии соответственно возрастать.

Для полной перезарядки частиц и более эффективной блокиров
анодных участков поверхности в этих условиях необходимо вполне оп
деленное отношение концентрации ингибитора к концентрации хлори

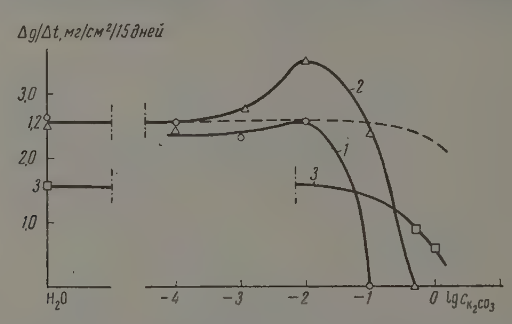


Рис. 5. Скорость коррозии железа в растворах $KCl(K_2SO_4)$ в зависимости от концентрации K_2CO_3: *1* — $H_2O + K_2CO_3$; *2* — $+0{,}1\ N$ KCl; *3* — $+\ 4{,}0\ N$ KCl

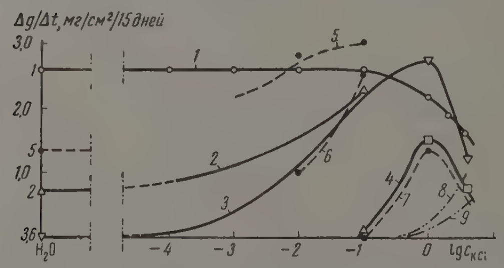


Рис. 6. Скорость коррозии железа в растворах $K_2HPO_4(K_3PO_4,\ K_2CO_3)$ в зависимости от концентрации KCl: *1* — H_2O + KCl; *2* — $+\ 0{,}01N\ K_3PO_4$; *3* — $+\ 0{,}1\ N\ K_3PO_4$; *4* — $1{,}0\ N\ K_3PO_4$; *5* — $+\ 0{,}01\ N\ K_2HPO_4$; *6* — $+0{,}1\ N\ K_2HPO_4$; *7* — $+1{,}0\ N\ K_2HPO_4$; *8* — $+0{,}5\ N\ K_2CO_3$; 9 — $+\ 1{,}0\ N\ K_2CO_3$

(или сульфата). В разбавленных растворах хлорида калия в случае доб
вок карбоната калия это отношение близко к 5 : 1, в двух других случа
оно еще выше, до 10 : 1. В более концентрированных, чем 0,1 *N*, раств
рах хлорида калия такое превышение концентрации ингибитора прот
концентрации нейтральной соли вообще не может быть достигнуто. Эти
вероятно, и объясняется иной характер как кинетических кривых, так
кривых коррозия — концентрация.

Что касается различий в действии растворов хлорида и сульфат
то они как раз и заключаются в ином значении указанного соотношени
более низком в случае сульфата, что легко может быть объяснено с точ
зрения общеизвестных коллоидно-химических закономерностей, касател
но влияния ионов на ζ-потенциал.

В пользу данной трактовки наблюденных фактов говорят также и р
зультаты химического и рентгенографического анализа осадков, обр

ющихся как на поверхности металла, так и в объеме растворов. Химичеий и фазовый состав этих осадков очень пестрый, особенно при средних нцентрациях *. Основные составляющие: Fe_3O_4, γ-FeO(OH), $Fe_3(PO_4)_2 \cdot$ H_2O, Fe^{III}-фосфат ($FePO_4 \cdot 2H_2O$**), а в случае карбоната кроме двух рвых — α-FeO(OH). При низких концентрациях преобладают первые ены написанного ряда, а при более высоких — последние. В табл. 1 иведены полученные данные для $K_2HPO_4 + 0{,}1$ N KCl, а в табл. 2 для $_2HPO_4 + 0{,}1$ N K_2SO_4.

Таблица 1

ойства и состав осадков, полученных при коррозии железа в растворах $K_2HPO_4 +$ $+ 0{,}1$ N KCl

(за 15 дней)

K_2HPO_4	В объеме раствора		На поверхности пластин	
	Цвет	Формула	Цвет	Формула
2,0	Нерастворимых продуктов не обнаружено			
1,0	Поверхность металла блестящая			
0,5	Беловатый	Fe^{III}-фосфат (муть)	Следы неидентифицир. осадка	
0,1	Грязно-желтый	Fe^{III}-фосфат	Грязно-желтый	Fe^{III}-фосфат, α-FeO(OH)
0,01	Оранжево-бурый	Fe^{III}-фосфат, γ-FeO(OH)	Синий, оранжево-желтый	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Fe^{III}-фосфат, γ — FeO(OH)
0,001	Оранжево-бурый	γ-FeO(OH) Fe^{III}-фосфат		
0,0001	Оранжево-бурый	γ-FeO(OH)	На пластинках осадки не удерживаются	

Сопоставляя эти данные с данными, полученными для растворов $_2HPO_4$ в отсутствии KCl (K_2SO_4) (табл. 3, взято из работы [5]), можно идеть, что при наличии в растворах KCl или K_2SO_4 содержание в осадках идроокиси железа (γ-FeO(OH)) констатируется при более высоких концентрациях K_2HPO_4 до 0,1 N. В чистых же растворах K_2HPO_4 уже в 0,01 N астворе находятся лишь ее следы. Такое изменение района выделения тдельных фаз подтверждает ту мысль, что и при достижении пассивации оверхности мы имеем те же продукты по химическому и фазовому составу, о лишь при других соотношениях и, что главное, с измененными коллоидно-химическими свойствами и поведением (дисперсность, заряд, ζ-потенциал).

Интересны сделанные нами наблюдения над свойствами и поведением идрозолей фосфата железа (фосфата Fe^{III}) и гидроокиси железа. Первый з них довольно легко превращается во второй при добавках некоторого збытка щелочи, тогда как обратный переход при обратных соотношениях онцентраций PO_4^{3-}- и OH^--ионов не наблюдается. Иными словами, равновесие

$$FePO_4 + 3KOH \rightleftarrows FeO\,(OH) + K_3PO_4 + H_2O$$

ильно сдвинуто вправо, что, вероятно, связано с большей растворимостью $FePO_4$ по сравнению с растворимостью гидроокиси железа [$4{,}8 \cdot 10^{-5}$ *г*/100 *г*

* При анализе осадки по возможности разделялись на отдельные составляющие анипуляциями под микроскопом), и полученные таким образом «фракции» анализировались химически (и микрохимически) и рентгенографически. Определялись акже их магнитные свойства до и после прокаливания при 250° С.

** Этот фосфат выделяется в виде рентгеноаморфного осадка. Состав его был установлен на основании химического анализа и данных его термического распада.

H_2O (18° C)]. Смесь фосфата калия (натрия) со щелочью осаждает фосф трехвалентного железа (из раствора $FeCl_3$) при соотношении концентр ции фосфата калия к концентрации едкого кали не менее чем 6 : 1. Это с гласие с фактами, наблюденными при коррозии железа, легко объясн ется тем, что при увеличении концентрации Cl^--ионов (SO_4^{2-}-ионов) бол высокими оказываются и местные повышения pH при коррозии метал (катодные участки), которые особенно легко констатируются в начальн стадии процесса (до установления стационарного режима).

Таблица 2

Свойства и состав осадков, полученных при коррозии железа в растворах $K_2HPO_4 + 0,1N\ K_2SO_4$

(за 15 дней)

(сняты с поверхности металла)

N K_2HPO_4	Формула
2,0	Осадков не обнаружено, поверхность блестящая
1,0	
0,5	Количество продуктов ничтожно мало
0,1	Fe^{III}-фосфат, $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$, $\beta = FeO(OH)$, Fe_3O_4, γ-$FeO(OH)$ (следы)
0,01	γ - $FeO(OH)$
0,001	γ - $FeO(OH)$
0,0001	γ - $FeO(OH)$, Fe_3O_4

Таблица 3

Состав и свойства нерастворимых продуктов коррозии железа в растворах K_2HPO_4

(за 15 дней)

Концентрация N	Откуда взят осадок	Окраска	Формула
2,0	Как в растворе, так и на пластинках видимых изменений нет		
1,0			
0,5			
0,1			
0,01	С пластинки	Желтоватая	Fe^{III}-фосфат,
	Из раствора	Желтоватая	γ - $FeO(OH)$ (следы)
0,001	С пластинки	Ярко-буро-оранжевая	
	Из раствора		γ - $FeO(OH)$
0,0001	С пластинки	Ярко-буро-оранжевая	
	Из раствора		γ - $FeO(OH)$

Обращая в этой работе (как и в ряде других наших статей) особое вни мание на коллоидно-химическую сторону процесса коррозии металлов связанную с торможением этого процесса, мы отнюдь не склонны преуве личивать ее значенис, однако оно не должно быть и преуменьшено и те более игнорировано. Образование новых фаз при коррозии металлов прохождение их через коллоидную стадию своего развития — совершенн общее явление (равно и в случае выделения газообразных фаз), требующе столь же пристального изучения, как и другие факторы коррозии.

В настоящем исследовании, как нам кажется, эта сторона явлени окисления металлов выступает в достаточно убедительной, хотя и в ка чественной только форме. Для выявления количественных соотношени требуются дальнейшие исследования.

Выводы

1. Изучена кинетика коррозии железа в водных растворах смесей со-
ей калия: хлорида (сульфата) с фосфатами (карбонатом) в статических
словиях при полном погружении при 20° С.

2. Установлено, что в растворах всех изученных смесей при концен-
рации KCl (K_2SO_4) равной и ниже 1,0 N, скорость коррозии после началь-
ого падения в дальнейшем сохраняет постоянное значение, а при кон-
ентрации KCl выше 1,0 N коррозия идет с постоянным затуханием.

3. Малые добавки K_3PO_4, K_2HPO_4 или K_2CO_3 не вызывают изменения
скорости коррозии железа в разбавленных растворах KCl (K_2SO_4)
$N < 1{,}0$), но с увеличением их концентрации скорость окисления железа
начала возрастает, проходит через максимум, а затем падает практически
нуля при соотношении концентрация ингибитора: концентрация соли,
авном 5(10) : 1.

4. При концентрации KCl $> 1{,}0$ N добавка указанных ингибиторов
ызывает лишь некоторое затухание, но полное торможение не дости-
ается.

5. Высказано предположение, что при низких концентрациях солей
оррозия тормозится в результате электрофоретической блокировки ка-
одных участков поверхности металла положительно заряженными части-
ами продуктов окисления железа, при высоких концентрациях ингиби-
ора — в результате электрофоретической блокировки анодных участков
трицательно заряженными частицами.

6. Максимум на кривых коррозия — концентрация вызван переза-
ядкой частиц, блокирующих поверхность металла.

Академия наук Латв. ССР
Институт химии

Поступила
10.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Лепинь и А. Вайваде, Изв. АН ЛатвССР, 87, 129, 1954.
2. Л. Лепинь и А. Вайваде, Изв. АН ЛатвССР, 90, 131, 1955.
3. Л. Лепинь и З. Ошис, Изв. АН ЛатвССР, 96, 119, 1955.
4. Л. Лепинь и А. Вайваде, Изв. АН ЛатвССР, 104, 115, 1956.
5. З. Ошис и Л. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, 108, 115, 1956.
6. Л. Лепинь, А. Вайваде и З. Ошис, Ж. физ. химии, 29, 350, 1955.
7. Б. А. Пурин и Л. К. Лепинь, Изв. АН ЛатвССР, 106, 83, 1956.
8. U. R. Evans, цит. по Chem. Zbl., 11, 1892, 1927.
9. U. R. Evans, Chem. a. Ind., 22, 530, 1953.
10. E. Herzog, Korros. u. Metallsch. 8, 288, 1932.
11. И. Штерн, Ц. Гульянская и К. Некрасов, Ж. физ. химии, 5, 1934.
12. R. B. Mears a. U. R. Evans, Trans. Faraday Soc., 31, 534, 1935.
13. М. А. Розенберг и Е. И. Погорельский, Научн. зап. Днепропетр. Ун-та, 37, 1, 1951.
14. И. Л. Розенфельд, Замедлители коррозии в нейтральных средах, Москва, 1953, стр. 115, 234.
15. U. R. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, London, 1948, стр. 535 и сл.
16. Л. Лепинь и А. Локенбах, Изв. АН ЛатвССР, 109, 131, 1956.
17. Л. Лепинь, А. Вайваде, З. Ошис и А. Стипрайс, Изв. АН ЛатвССР, 80, 107, 1954.

OXIDATION KINETICS OF IRON IN AQUEOUS SOLUTIONS OF MIXTURES OF THE SALTS $KCl(K_2SO_4) + K_3PO_4(K_2HPO_4 + K_2CO_3)$

L. K. Lepin A. Ya. Vaivade and *Z. F. Oshis (Riga)*

Summary

It has been shown that the oxidation kinetics for solutions of salt mixtures are the
ame as for solutions of the single salts. The decrease in rate in the initial stage of the oxi-
ation process is due to the formation of deposits on the metal surface.

The kind, properties and structures of these deposits vary with the concentration the solutions and determine the change in rate with the latter.

For all solutions of low concentration the chemical composition of the deposits that of hydrated ferric oxide — γ-FeO(OH), the particles bearing a positive charge. the more concentrated solutions of phosphates or carbonates the deposits consist of i soluble iron salts or other insoluble compounds of iron with the negatively charged pa ticles.

The fall in the oxidation rate in the case of solutions of low concentration may attributed to electrophoretical screening of the cathodic sites on the metal surface, but the more concentrated solutions to the screening of the anodic sites.

A change in the charge brings about a rise in the oxidation rate.

О КИНЕТИКЕ АНОДНЫХ ПРОЦЕССОВ

II. АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ГЛАДКОГО ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

И. И. Аппенин

Анодное окисление хлор-иона из разбавленных растворов соляной лоты на гладком платиновом электроде приводит к образованию, на-у с другими продуктами окисления, иона хлорной кислоты [1—4]. мере накопления в электролите хлорной кислоты она начинает играть ь фона или «постороннего электролита» и влиять на ход анодного про-са в сторону преимущественного образования иона ClO_4^- [5]. В связи тим нами было предпринято изучение анодной поляризации в раство- хлорной кислоты [6, 7].

В предыдущей статье [8] при изучении кинетики анодного процесса азбавленных растворах соляной кислоты в зависимости от температуры ю показано, что механизм анодного процесса зависит от потенциала яризации: при низких потенциалах идет преимущественный разряд р-иона, при более высоких — совместный разряд хлор- и гидроксил-ов и окислительные процессы. Далее было показано, что изопотенци-ные кривые в осях логарифм плотности тока — обратная величина олютной температуры подчиняются линейной зависимости.

В настоящей статье мы приводим дальнейшие результаты исследо-ия кинетики анодных процессов в растворах хлорной кислоты в за-имости от температуры.

Экспериментальная часть*

Анодный процесс исследовался путем снятия поляризационных кривых в 6,37 84 M $HClO_4$ (*моль*/1000 *г* H_2O), аналогично тому, как это было описано ранее [8]. ота проводилась в интервале температур от 0 до 70° С.

Исходная хлорная кислота была очищена электролизом между платиновыми ктродами с большой поверхностью и последующим упариванием до появления ых белых паров. Анодом служила платиновая проволока диаметром 0,25 *мм*, ной 6,3 *мм* с видимой поверхностью 0,05 *см*². Измерение потенциала производили постоянной плотности тока i относительно насыщенного каломельного электрода, оченного в цепь через промежуточные растворы. Все значения потенциалов даны сительно нормального водородного электрода $\varphi_{н.в.э}$. Электролитический сосуд ектрод сравнения термостатировались с точностью $\pm 0,1°$.

Результаты измерений анодной поляризации в осях φ — $\lg i$ представ-ы на рис. 1.

На рис. 1 виден аномальный ход кривых для 6,37 M $HClO_4$. Прямой братный ход кривых не совпадают, образуя петлю гистерезиса. Для едованных концентраций хлорной кислоты при всех температурах ются три участка кривых, причем первый и третий — прямые линии, сываемые уравнениям Тафеля

$$\varphi = a + b \lg i. \qquad (1)$$

Первый прямолинейный участок кривой соответствует низким плот-ям тока и малой поляризации электрода. Значение постоянной a на-

---

* Экспериментальная часть выполнена на кафедре физической и коллоидной хи- Новочеркасского политехнического института им. С. Орджоникидзе в 1952 г.

ходится в пределах 2,31—2,18 V, а углового коэффициента b в предел 0,10—0,07 (таблица).

Второй прямолинейный участок кривой соответствует высокой пл ности тока и значительной поляризации электрода. При повышении т пературы от 0 до 70° С значение постоянной a изменяется от 3,27 до 3

$t°$, C	При повышении плотности тока				При понижении плотности тока			
	для первого участка		для второго участка		для первого участка		для второго участ	
	a	b	a	b	a	b	a	b
				6,37*M* $HClO_4$				
0	—	—	3,28	0,14	—	—	3,27	0,1
10	—	—	3,23	0,16	—	—	3,24	0,1
20	—	—	3,21	0,20	—	—	3,17	0,1
30	2,24	0,08	3,17	0,20	—	—	3,15	0,1
50	2,26	0,07	3,13	0,23	—	—	3,13	0,2
70	2,18	0,08	3,01	0,39	2,30	0,10	3,01	0,3
				9,84 *M* $HClO_4$				
0	—	—	3,24	0,15	—	—	3,21	0,15
10	—	—	3,18	0,16	—	—	3,17	0,16
20	—	—	3,16	0,17	—	—	3,14	0,17
50	2,31	0,09	3,08	0,18	—	—	3,08	0,18
70	—	—	3,05	0,20	—	—	—	—

V для 6,37 *M* $HClO_4$ и от 3,24 до 3,05 V для 9,84*M* $HClO_4$. Угловой коэф циент b изменяется от 0,14 до 0,39 для 6,37 *M* $HClO_4$ и от 0,15 до 0,20 д 9,84 *M* $HClO_4$.

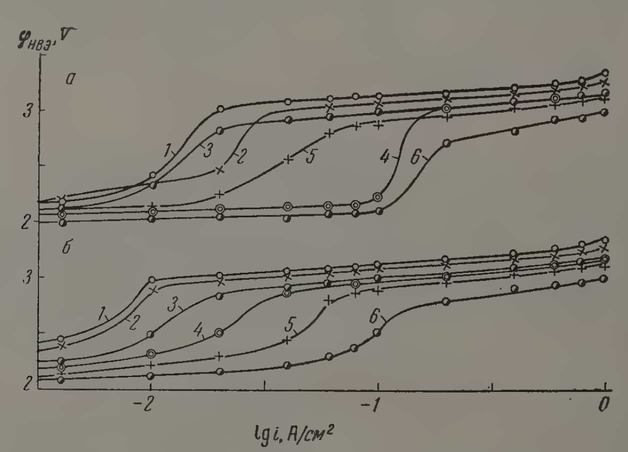


Рис. 1. Анодная поляризация гладкого платинового электрода в 6,37 *M* $HClO_4$ при разных температурах: *1* — 0°; *2* — 10°; *3* — 20°; *4* — 30°; *5* — 50° и *6* — 70° С; *а* — при повышении плотности тока; *б* — при понижении плотности тока

Переход от одного прямолинейного участка к другому происходит п резком изменении потенциала анода на 0,6—0,8 V. Повышение температ ры понижает потенциал анода или, что то же самое, анодное перенапря ние и сдвигает переход от одного участка к другому в сторону бóльш значений плотности тока.

[П]остоянные уравнения Тафеля для второго прямолинейного участка [д]остаточной степенью точности изменяются линейно с температурой [(рис]. 2) и могут быть выражены следующими уравнениями:

[д]ля 6,37M $HClO_4$

$$a = 3{,}27 - 0{,}0037t, \quad b = 0{,}140 + 0{,}002t;$$

[д]ля 9,84M $HClO_4$

$$a = 3{,}21 - 0{,}026t, \quad b = 0{,}153 + 0{,}0007t.$$

Из приведенных результатов видно, что температурный коэффициент [о]дного потенциала составляет от —3 до —4 mV на градус и с понижением [пло]тности тока по своей абсолютной величине повышается, а наклон полу[лог]арифмических кривых с повышением температуры увеличивается. Та[кая] же зависимость наблюдается и для катодного выделения водорода

Обсуждение результатов

[К]ак уже было отмечено, на кривых анодной поляризации в исследован[ных] растворах хлорной кислоты имеются два участка, подчиняющихся [пол]улогарифмической зависимости с различными значениями постоянных

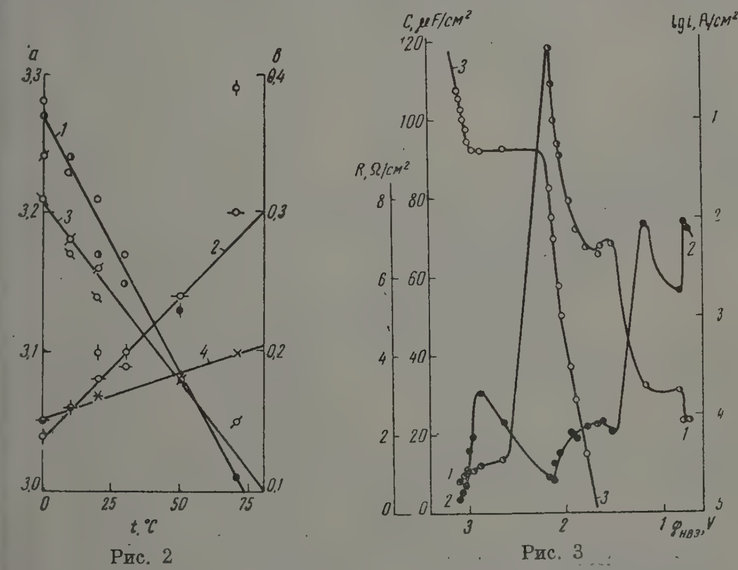


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость постоянных уравнений Тафеля от температуры для гладкого платинового анода: *1* — *a*; *2* — *b* (6,37 M $HClO_4$); *3* — *a*; *4* — *b* (9,84 M $HClO_4$).

Рис. 3. Платиновый электрод в 5 N $HClO_4$: *1* — дифференциальная емкость в переменном токе частоты 10 *кгц*; *2* — сопротивление электрода в переменном токе частоты 10 *кгц*; *3* — изменение постоянного тока

b. Аналогичные явления наблюдались рядом авторов как для катод[ного] [10—12], так и для анодного процессов [13—16].

[Н]. А. Изгарышев и М. Г. Хачатурян [13, 14] отметили, что перелом [хо]де анодных поляризационных кривых при электролизе хлоридов ще[лоч]ных и щелочно-земельных металлов соответствует образованию пер[хлор]атов. В работе по изучению анодного процесса в серной кислоте

Н. А. Изгарышев и Е. А. Ефимов [15] показали, что до скачка анодн
потенциала происходит выделение кислорода, после скачка — окисле
серной кислоты с образованием надкислот.

С. В. Горбачев и Н. П. Жук [16] наблюдали подобный ход кривы
анодной поляризации в 5 M NaCl + 0,1 M HCl и в 3 M NaCl при повы
нии плотности тока. Это совпадает с нашими наблюдениями анодной
ляризации в растворах хлорида натрия и соляной кислоты [6,8]. А
мальных явлений при обратном ходе кривых указанные авторы не набл
дали.

Мы предположили, что причина такого хода кривых должна леж
в изменении строения двойного электрического слоя. Для проверки эт
предположения были постав
ны специальные опыты по
мерению емкости гладкого п
тинового электрода в некотор
растворах при высокой анодн
поляризации. Измерение ем
сти производили по методи
описанной Т. И. Борисов
Б. В. Эршлером и А. Н. Фр
киным [17]. Электрод перед о
том был прокален в окислите
ном пламени паяльной горел
в течение 5 мин. Результат
мерения емкости при поляри
ции до 3,1 V в 5 N $HClO_4$ п
частоте переменного тока 10
представлен на кривой *1* рис.

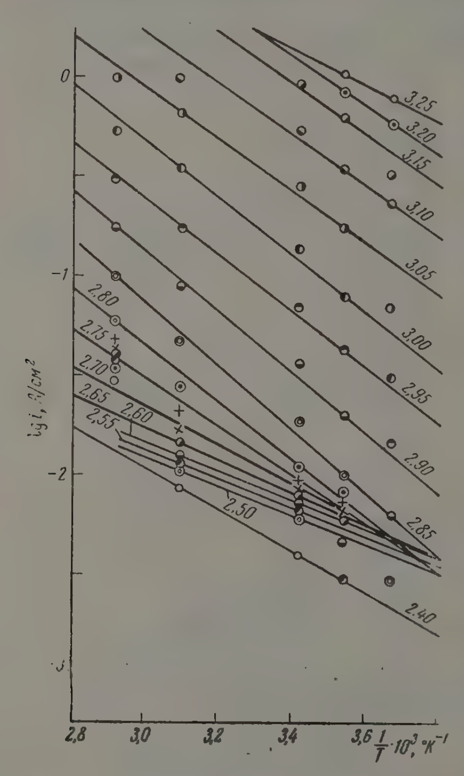


Рис. 4. Изопотенциальные кривые в 9,84 M $HClO_4$

Полученные нами резуль
ты до 2 V в основном совпада
с данными Т. И. Борисовой
В. И. Веселовского для пла
нового электрода в 1 N HC
[18].

Из рисунка видно, что п
потенциале 0,8 V наблюдае
минимум емкости, соответству
щий низшим окислам платин
Повышение потенциала эле
рода сопровождается возрас
нием емкости и при 0,9—1,2
наблюдается остановка в из
нении последней с неболь
минимумом при 1,0 V. За
емкость резко возрастает и
1,6 V наблюдается максим
с последующим снижением при 1,7 V. Дальнейшее повышение потенциа
приводит к новому возрастанию емкости электрода, что может быть объ
нено легкой деформируемостью анионов при этих потенциалах. Абсо
ционному максимуму при 1,5 V соответствует, как считают Т. И. Борис
и В. И. Веселовский, образование высших окислов платины, а при 1,85 V
выделение кислорода.

Наибольший интерес представляют результаты наших измерен
емкости при потенциалах выше 2,0 V. Так, при потенциале около 2,2

* Измерение емкости проведено в лаборатории проф. Б. Н. Кабанова Институ
физической химии АН СССР в 1953 г. Более подробные результаты этих исследован
будут сообщены дополнительно.

блюдается максимум емкости электрода, которому соответствует нача- скачка потенциала на кривой φ — lg i (рис. 3, кривая *3*). Увеличение енциала электрода выше 2,2 V в области перехода от одной полулога- рмической кривой к другой при постоянной плотности тока $5 \cdot 10^{-2}$ $м^2$ сопровождается резким уменьшением емкости от 118 μF/$см^2$ при V до 13 μF/$см^2$ при 2,6 V. Дальнейшее увеличение потенциала до 3,1 V ровождается снижением емкости до 7,5 μF/$см^2$. Изменение омического ротивления электрода можно проследить на ивой *2*, рис. 3.

Резкое возрастание потенциала от 2,2 до 2,9 V и овременное падение емкости должно вызываться лщением двойного электрического слоя в связи овышением адсорбционной способности платиново- электрода. В этой области потенциалов, как ука- зает А. Н. Фрумкин [19], возможно возникнове- слоя адсорбированных атомов кислорода и в зи с этим изменение в строении двойного элект- ческого слоя.

Уменьшение емкости при потенциалах выше 2,6 V, оятно, связано с изменениями адсорбционной спо- ности электрода и механизма анодного процесса. следование этого вопроса продолжается.

С. В. Горбачев и Н. П. Жук [16] показали, что изучения зависимости скорости электрохимиче- й реакции на аноде в растворах хлорида натрия от пературы целесообразно применять уравнение:

$$\lg i = \text{const} - \frac{A_э}{RT}, \qquad (2)$$

i — плотность тока, $A_э$ — эффективная энергия ивации электродного процесса, R — газовая тоянная, T — абсолютная температура. Ранее показали [8], что уравнение (2) применимо к дному процессу в растворах соляной кислоты.

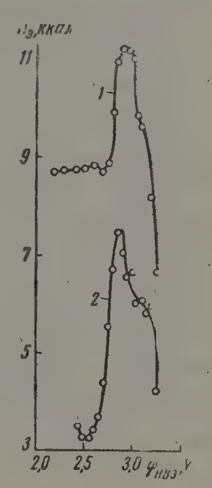


Рис. 5. Зависимость энергии активации анодного процесса от потенциала поляриза- ции: *1* — 6,38 *М* $HClO_4$; *2* — 9,84 *М* $HClO_4$

В случае анодной поляризации гладкого платинового электрода в ука- ных растворах хлорной кислоты изопотенциальные кривые в осях — T^{-1} также удовлетворительно выражаются в виде прямых линий с. 4)*.

Кривая зависимости эффективной энергии активации анодного про- са от потенциала поляризации (рис. 5) проходит через максимум при енциале 2,9 V, который также соответствует концу скачка кривых - lg$i$ (рис. 1 и кривая *3* рис. 3).

Полученные результаты указывают на изменение механизма анодного цесса при потенциалах вблизи характерных точек, что можно объяс- ь изменением состояния поверхности платинового электрода.

При потенциале около 2,2 V возможна дальнейшая абсорбция кисло- а и образование высших неустойчивых окислов платины типа PtO_2, аналогично случаю анодной поляризации свинца в серной кислоте.

---

* В. А. Карницкий [20] нашел, что зависимость скорости электролиза от темпе- уры может быть выражена эмпирическим уравнением

$$\lg i = a + bt, \qquad (3)$$

i — плотность тока, t — температура в °С, a и b — эмпирические постоянные. Для лиженных решений он принимает, что уравнение (2) тождественно уравнению [21].

В области потенциалов 2,2—2,9 V, характеризуемого резким возр танием потенциала и понижением емкости электрода, возможна адсо ция анионов хлорной кислоты. Процесс адсорбции происходит дово но медленно, о чем мы судим по скорости изменения потенциала эле рода при поддержании постоянной величины плотности тока.

Полученные нами материалы позволяют предположить, что в обла потенциалов 2,2—2,9 V должен находиться потенциал нулевого зар для окисленной поверхности платины в хлорной кислоте.

Так, для платины известны два потенциала нулевого заряда: при 0,1 в атмосфере водорода и 0,4—1,0 V для окисленной поверхности [22, 2 Потенциал нулевого заряда зависит, как показали Э. О. Аязян [24] д железа и В. Л. Хейфец и Б. С. Красиков [25] для платины и других мет лов, от pH среды и предварительной подготовки электрода. Так, наприм при изменении pH от 7 до 2 потенциал нулевого заряда для платины в мосфере водорода изменяется от — 0,2 до + 0,5 V [25].

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева [26] показали, что резкий пе ход в ходе катодных кривых $\varphi - \lg i$ происходит при потенциалах, бл ких к потенциалу нулевого заряда исследуемого катода. Б. Н. Кабан И. Г. Киселева и Д. И. Лейкис [27] также показали, что при потенци нулевого заряда на электроде из двуокиси свинца, определенном метод измерения емкости двойного слоя и равном 1,8 V, на кривых $\varphi - \lg i$ рактерно наличие перегиба.

В заключение считаю своим долгом выразить благодарность Б. Кабанову и Д. П. Семченко за содействие в выполнении работы и ин рес к ней.

Выводы

1. Исследована анодная поляризация гладкого платинового электр в 6,37 и 9,84 *M* $HClO_4$ в интервале температур от 0 до 70° С. Найдено, в ходе поляризационных кривых имеются два участка, подчиняющих полулогарифмической зависимости, с различными значениями постоянн a и b.

2. Измерена емкость гладкого платинового электрода в 5 *N* НС при анодной поляризации до 3,1 V. Найдено, что максимум емкости 2,2 V соответствует началу скачка потенциала на $\varphi - \lg i$ кривых.

3. Показана применимость уравнения вида $\lg i = f(T^{-1})$ для иссле ванных растворов. Энергия активации в зависимости от потенциала ан ной поляризации проходит через максимум при 2,9 V.

4. Высказано предположение, что в области скачка потенциала на φ $\lg i$ кривых (2,2—2,9 V) находится потенциал нулевого заряда для ок ленной поверхности платины.

Поступила
11.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Gáber, S. Grinberg, Z. anorgan. Chem., 16, 198, 1898.
2. H. M. Goodwin, E. C. Wolker, Trans. Amer. Electroch. Soc., 40, 1921.
3. Т. С. Филиппов, Тр. Военно-хозяйственной академии, 4, 1939.
4. К. Г. Ильин, Д. П. Семченко, Тр. Новочерк. политехн. ин-та С. Орджоникидзе, часть химич., 19 (33) 95, 1948.
5. Д. П. Семченко, К. Г. Ильин, Тр. Новочерк. политехн. ин-та С. Орджоникидзе, 34 (48), 29, 1956.
6. И. И. Аппенин, Тезисы доклада на XII научно-технической конференции вочерк. политехн. ин-та им. С. Орджоникидзе, 1954.
7. И. И. Аппенин, Влияние температуры на анодную поляризацию при эл тролизе соляной кислоты и ее смеси с хлорной кислотой. Автореферат диссерта Новочерк. политехн. ин-т им. С. Орджоникидзе, Новочеркасск, 1955.
8. Д. П. Семченко, И. И. Аппенин, Тр. Новочеркасск. политехн. и им. С. Орджоникидзе, 34(48), 51, 1956.

А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофе, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 132.
А. И. Красильников, Ж. физ. химии, 18, 537, 1944.
З. А. Иофа, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 18, 268, 1944.
Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Тр. Совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, М., 1953, стр. 369.
Н. А. Изгарышев, М. Г. Хачатурян, Докл. АН СССР, 56, 929, 1947; 59, 1125, 1948.
Н. А. Изгарышев, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 15, 1950.
Н. А. Изгарышев, Е. А. Ефимов, Ж. физ. химии, 27, 130, 310, 1953.
С. В. Горбачев, Н. П. Жук, Ж. физ. химии, 25, 841, 1951.
Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, А. Н. Фрумкин, Ж. физ. химии, 22, 925, 1948.
Т. И. Борисова, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1195, 1953.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 216.
В. А. Карницкий, Сообщение о научных работах членов ВХО им. Д. И. Менделеева, 1, 32, 1947.
В. А. Карницкий, Ж. аналит. химии, 11, 447, 1956.
К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1163, 1953.
А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд-во МГУ, М., 1952, стр. 31.
Э. О. Аязян, Докл. АН СССР, 100, 473, 1955.
В. Л. Хейфец, Б. С. Красиков, Докл. АН СССР, 109, 586, 1956.
Я. М. Колотыркин, Л. А. Медведева, Ж. физ. химии, 25, 1355, 1951.
Б. Н. Кабанов, И. Г. Киселева, Д. И. Лейкис, Докл. АН СССР, 99, 805, 1954.
Д. И. Лейкис, Е. К. Венстрем, Докл. АН СССР, 112, 97, 1957.

ON THE KINETICS OF ANODIC PROCESSES

THE ANODIC POLARIZATION OF THE SMOOTH PLATINUM ELECTRODE IN PERCHLORIC ACID SOLUTIONS

I. I. Appenin (Rostov-na-Donu)

Summary

The anodic polarization of the smooth platinum electrode in 6.37 and 9.84 *M* $HClO_4$ been studied over the temperature range 0 to 70°C. It has been found that the polariza- n curves have two portions obeying a semilogarithmic relationship.

Measurement of the electrode capacity in 5*N* $HClO_4$ on anodic polarization up to V showed that the beginning of the transition from one straight line portion to the ond on the φ—$\lg i$ curve at 2.2 V corresponds to maximum capacity. An increase in the ential in the transition region 2.2 to 2.9 V is accompanied by a sharp fall in capacity l it is possible that in this region lies the zero charge potential for the oxidized plati- n surface.

An equation of the type $\lg i = f(T^{-1})$ is applicable to the solutions investigated. The ivation energy of the anodic process passes through a maximum at 2.9 V.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА ТРИФТОР-АММИН-БОРА, $H_3N{:}BF_3$

И. Г. Рысс и С. Л. Идельс

В растворах комплексного неэлектролита трифтор-аммин-бора прои ходит постепенное возрастание кислотности, связанное с протекающим времени гидролизом (гидратацией) комплекса; первая стадия гидроли может быть описана [1] уравнением:

$$H_3N:BF_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + BF_3OH^- \qquad ($$

Предварительное изучение скорости этой реакции [1], при которо определялась зависимость концентрации накопившегося в раствор BF_3OH^- от времени, не могло привести, как и было отмечено в [1], к пол чению количественных данных, так как параллельно процессу (1) прот кает медленное обратимое превращение BF_3OH^- в ион BF_4^-, не титру щийся щелочью. Было установлено, что реакция (1) протекает по зако процессов первого порядка и обладает высоким температурным коэфф циентом.

Нами был найден описываемый ниже метод определения $H_3N : B$ в присутствии продуктов его гидролиза. Это дало возможность колич ственно изучить кинетику гидролиза трифтор-аммин-бора по определ нию зависимости концентрации $H_3N : BF_3$, сохранившегося в раствор от времени; при таком методе исследования устраняются искажения, в зываемые образованием иона BF_4^-.

Экспериментальная часть

С и н т е з т р и ф т о р - а м м и н - б о р а. Первоначально была сделана п ытка получения $H_3N : BF_3$, не содержащего примеси двойного соединения N с SiF_4, пропусканием сухого NH_3 через раствор трифтор-пиридин-бора $C_5H_5N : B$ в бензоле. Реакция

$$C_5H_5N : BF_3 + NH_3 = H_3N : BF_3 \downarrow + C_5H_5N$$

действительно протекала; однако, полученный после испарения бензол продукта о ладал сильным запахом пиридина; удаление пиридина в токе аммиака при комна ной температуре происходило чрезвычайно медленно. Пиридин был количествен удален нагреванием продукта в токе аммиака, но при этом произошло частичное ра ложение $H_3N : BF_3$ с образованием NH_4BF_4 и нерастворимого в воде вещества, с державшего B, N и F. По-видимому, при происходящем выше 125° разложении H_3 $: BF_3$, описанном [2] уравнением:

$$4H_3N : BF_3 \rightarrow 3NH_4BF_4 + BN,$$

промежуточно образуются и другие продукты (возможно, полимеризованные F_2 B NH_2, FB = NH и т. п.).

Использованный в работе образец $H_3N \cdot BF_3$ был получен соединением аммиа и фтористого бора, барботируемых через бензол, в котором оба газа несколько р творимы. В реакционный сосуд *1* (рис. 1), содержавший несколько крупинок димет лового желтого, по трубке *2* был перегнан тщательно очищенный от тиофена и выс шенный бензол. Затем по трубкам *2* и *3* одновременно вводились аммиак (синте ческий NH_3, дополнительно осушавшийся в колонках, заполненных CaO) и фторист бор (BF_3 получался термическим разложением тетрафторбората диазония $C_6H_5N_2B$ очищался от фторбензола пропусканием через обратный холодильник и промывал концентрированной серной кислотой). Скорости поступления газов регулировались т

ы в реакционной смеси сохранялся незначительный избыток BF_3, т. е. сохраась розовая окраска диметилового желтого. Азот и непрореагировавшие газы одили из сосуда *A* через заполненную хлористым кальцием трубку *4*. По оконии синтеза бензол был отсосан от осадка $H_3N:BF_3$ через нуч-фильтр *5* в приемник *6*; е промывания осадка $H_3N:BF_3$, перегнанным по трубке *2* сухим бензолом, он высушен откачиванием ротационным насосом.

Анализ $H_3N:BF_3$. Полученное вещество было белым, очень хорошо расимым в воде мелкокристаллическим порошком. Свежеприготовленный раствор $:BF_3$ в воде был нейтрален по метилоранжу; введение избытка $CaCl_2$ вызывало зление слабокислой реакции раствора, на нейтрализацию которой расходовалось 2 моля NaOH на моль вещества. Малый расход H доказывал отсутствие значительной примеси роксофтороборатов.

Содержание аммиака, определенное отгонкой NH_3 щелочного раствора и улавливанием NH_3 раствором ной кислоты, в среднем равнялось 19,94%; теоретеское содержание —20,05% NH_3.

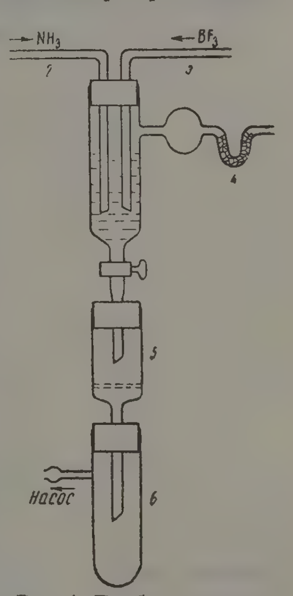


Рис. 1. Прибор для синтеза трифтор-аммин-бора

Для определения бора, навеска $H_3N:BF_3$ нагреась с избытком щелочи в платиновом стакане до ного удаления NH_3; избыток щелочи нейтрализоя по фенолфталеину, затем вводился избыток 1 *M* l_2, и раствор доводился до слабокислой реакции метилоранжу. После нагревания раствора с осадком разрушения бикарбоната) раствор окончательно грализовался по метилоранжу и титровался щелочью рисутствии маннита до окрашивания фенолфталеи-Найденное среднее содержание бора равнялось 3% (теоретическое содержание 12,74%).

Методика исследования кинетики дролиза $H_3N:BF_3$. Ряд опытов показал, что $N:BF_3$ чрезвычайно быстро разлагается в щелоч- среде; в пробах раствора $H_3N:BF_3$, отобранных ез 2—3 мин. после растворения навески вещества в ытке 0,1 NaOH, уже не содержались определимые ичества неразложенного $H_3N:BF_3$.

Это исключило возможность изучения кинетики ложения $H_3N:BF_3$ в щелочном растворе титрометеским методом, но позволило просто определять ержание $H_3N:BF_3$ в присутствии продуктов его ролиза.

В нейтрализованной по метилоранжу в присутствии ытка $CaCl_2$ пробе раствора находится $H_3N:BF_3$, орый гидролизуется очень медленно, ионы Ca^{2+}, $_4^-$ и NH_4^+ и борная кислота; все гидроксофторобораты полностью разлагаются в х условиях, а ион F^- почти количественно осаждается в виде CaF_2 и не влияет суственно на pH раствора. Если к этому раствору прибавить достаточное для интенсного окрашивания тимолфталеина количество титрованной щелочи, не содержавшей рбоната, и через 10—15 мин. оттитровать избыток ее кислотой по метилоранжу, расход щелочи соответствует уравнению:

$$2H_3N:BF_3 + 3Ca^{2+} + 4OH^- + 2H_2O = 2NH_4^+ + 2H_3BO_3 + 3CaF_2\downarrow.$$

е. на 1 моль $H_3N:BF_3$ расходуется 2 *г-экв.* OH^-. Ион BF_4^- разлагается в щелочй среде настолько медленно [3], что присутствие его не влияет на результаты аназа. Для избежания улетучивания NH_3 или поглощения CO_2 щелочными растворами, и анализах применялись колбы с пришлифованными пробками; образование осадка CO_3 нежелательно вследствие медленности реакции его с кислотой при оттитроии избытка щелочи. В сомнительных случаях в раствор вводился незначительй избыток кислоты, оттитровывавшийся через некоторое время щелочью по метиланжу.

Полнота разложения $H_3N:BF_3$ в описанных выше условиях и точность и восоизводимость метода были проверены рядом специальных опытов. В опытах учения гидролиза $H_3N:BF_3$ в присутствии NaF точность метода уменьшалась, к как большое количество осадка CaF_2 снижало резкость перехода цвета индикаа; возможно также, что при осаждении CaF_2 из раствора захватывается некоторое личество ионов OH^-.

В плотно закрывавшийся пробкой платиновый стакан, содержавший взвешенное личество воды и термостатированный в термостате ТС-15, вводилась навеска $H_3N:BF_3$. Отобранные через определенные промежутки времени пробы спускались в ранее взвешенные и охлажденные во льду колбы, и после быстрого взвешивания

колбы с раствором содержимое их анализировалось по описанной выше методи... Доля неразложенного к моменту ϑ трифтор-аммин-бора вычислялась как отношен... $x = n/n_0$, где n и n_0 обозначают количества молей $H_3N : BF_3$ на 1 г раствора... момент ϑ и в начале опыта; n_0 вычислялось из веса взятой для опыта воды и взят... навески трифтор-аммин-бора, с учетом фактического содержания $H_3N : BF_3$ в н... (к моменту проведения первых опытов изучения кинетики гидролиза содержан... основного вещества в трифтор-аммин-боре снизилось до $\sim 86\%$, в связи с пос... пенным действием проникшей влаги).

Результаты опытов. Результаты изучения кинетики гидроли... $H_3N : BF_3$ в водных растворах при 60,0; 70,0 и 80,0° представлены на рис...

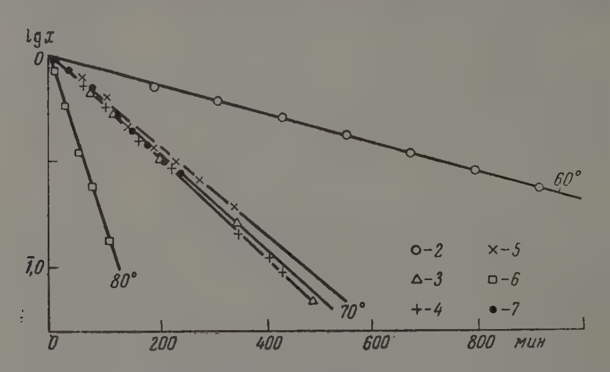


Рис. 2. Зависимость логарифма доли неразложенного $H_3N : BF_3$ от времени (в минутах) при 60, 70 и 80° С. Цифры указывают номера опытов табл. 1.

в координатах $\lg x = f(\vartheta)$. Прямолинейный характер зависимости и пос... тоянство угловых коэффициентов прямых для опытов с различными на... чальными концентрациями $N_3H : BF_3$, проведенных при одной и той ж... температуре, бесспорно доказываю... что гидролиз трифтор-аммин-бора яв... ляется реакцией первого порядка.

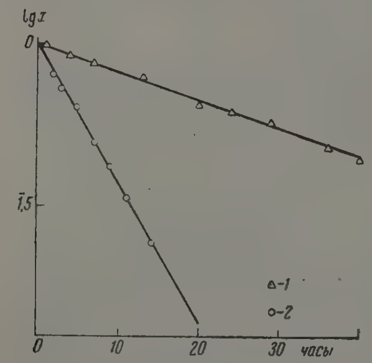


Рис. 3. Зависимость логарифма доли неразложенного $H_3N : BF_3$ от времени (в часах) при 25° С; 1 — в воде; 2 — в 0,53 M NaF

Из результатов измерения $\lg x = f(\vartheta)$... в каждом опыте вычислялись (методо... средних) средние значения условны... констант скоростей $k' = 0{,}4343\ k$, гд... k — истинная константа скорости ... мин.$^{-1}$, и $\lg x_0$, т. е. значение ϑ дл... $x = 0$. Величины $\lg x_0$ отличались о... нуля не более чем на 0,03, постепен... но уменьшаясь со временем, прошед... шим от момента синтеза соли, вслед... ствие прогрессирующего разложени... $H_3N : BF_3$.

Для лучшего сопоставления опытны... данных все точки и прямые смещены н... рисунках параллельно самим себе та... чтобы прямые исходили из $\lg x_0 = 0$ пр... $\vartheta = 0$.

На рис. 3 представлена кривая $\lg x = f(\vartheta)$ для $25 \pm 2°$. Вследствие боль... шой длительности опыта, вызванной чрезвычайной медленностью гидро... лиза, раствор термостатировался в упрощенном термостате (без мешалки...

Вычисленные значения $k' = 0{,}4343\ k$, определенные в отдельных опы... тах, представлены в табл. 1

Опыт № 7 табл. 1 доказывает, что гидролиз $H_3N : BF_3$ не катализиру-
я ионами водорода.

При вычислении степени гидролиза $H_3N : BF_3$ по расходу щелочи при
вой нейтрализации (в присутствии метилоранжа и избытка $CaCl_2$)
гучались значительно более низкие степени гидролиза. Суммы этих
ичин и определенных описанным выше методом долей негидролизован-
о $H_3N : BF_3$ падали со временем в течение каждого опыта, что подтвер-
ает описанное ранее [1] накопление иона BF^- в растворах.

Таблица 1

Константы скорости гидролиза $H_3N : BF_3$

№ опыта	t, °C	Начальная концентрация $H_3N : BF_3$, моль / 1000 г раств.	Растворитель	$k' = 0{,}4343\ k$, мин.$^{-1}$
1	25±2	0,04347	Вода	$6{,}06 \cdot 10^{-6}$
2	60,0±0,05	0,07815	То же	$7{,}12 \cdot 10^{-4}$
3	70,0±0,05	0,01778	» »	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$
4	70,0±0,05	0,01950	» »	$2{,}38 \cdot 10^{-3}$
5	70,0±0,05	0,04347	» »	$2{,}13 \cdot 10^{-3}$
6	80,0±0,05	0,02007	» »	$7{,}93 \cdot 10^{-3}$
7	70,0±0,05	0,0368	0,275 N HCl	$2{,}41 \cdot 10^{-3}$

Исследование скорости разложения $H_3N : BF_3$ в растворах NaF под-
рдило высказанное ранее [1] предположение о торможении образова-
иона BF_4^-. При высокой концентрации F^- указанная выше сумма мало
ичалась от единицы.

Однако, в отличие от прежней работы [1], выяснилось, что присутствие
F увеличивает фактическую скорость разложения трифтор-аммин-
а. Результаты одного из опытов представлены на рис. 3; кривые $\lg x =$
$f(\vartheta)$ для других опытов не приведены, но все они достаточно хорошо
ражаются прямыми линиями.

Условия опытов и вычисленные методом средних значения условных
стант скоростей k'_F (в мин.$^{-1}$) приведены в табл. 2

Таблица 2

Константы скорости гидролиза $H_3N : BF_3$ в растворах NaF

...а	t, °C	Начальная концентрация $H_3N : BF_3$, моль / 1000 г раствора	Начальная концентр. NaF, моль/л	Наблюденная константа скорости $k'_F = 0{,}4343\ k_F$, мин.$^{-1}$
	25±2	0,1215	0,53	$2{,}98 \cdot 10^{-5}$
	50,0±0,05	0,04264	0,53	$1{,}04 \cdot 10^{-3}$
	60,0±0,05	0,04316	0,161	$1{,}39 \cdot 10^{-3}$
	60,0±0,05	0,04514	0,286	$2{,}03 \cdot 10^{-3}$
	60,0±0,05	0,04352	0,53	$3{,}71 \cdot 10^{-3}$
	60,0±0,05	0,04684	0,314 (при pH ∼5,2)	$1{,}9 \cdot 10^{-3}$

Зависимость констант скоростей k'_F от концентрации NaF при 60°
ражена на рис. 4

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 5, зависимость $\lg k'$ для гидролиза трифтор-амми бора от обратной температуры удовлетворительно выражается прям линией, описываемой уравнением

$$\lg k' = 14{,}70 - \frac{5945}{T}.$$

Этому уравнению соответствует экспериментальная энергия активаци $E = 27{,}2$ *ккал/моль* и энтропия активации $\Delta S^{\neq} = 0{,}3$ *кал/град*. Трифто аммин-бор гидролизуется значительно медленнее, чем трифтор-пириди бор, для которого $\lg k' = 12{,}82 - 4448/T$; $E = 20{,}35$ *ккал/моль*, $\Delta S^{\neq} = -8{,}3$ *кал/град* [4], так как рост E играет бóльшую роль, чем ро $\Delta S^{\neq}$.

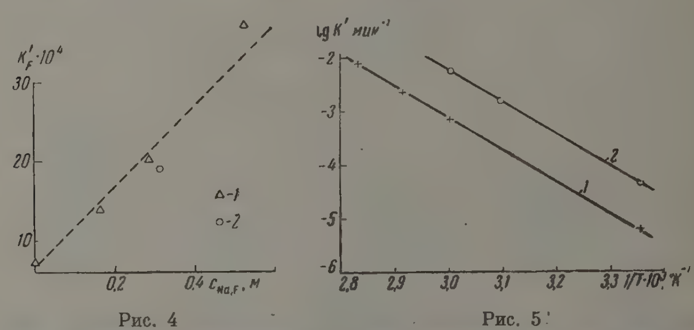


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. Влияние концентрации NaF на константу скорости гидролиза $H_3N : BF_3$ при 60° С: *1* — в растворах NaF; *2* — в растворе (NaF, доведенном до pH 5,2)

Рис. 5. Зависимость $\lg k'$ и $\lg k_2'$ от $1/T$: *1* — $\lg k'$; *2* — $\lg k_2'$

Ионы H^+ катализируют гидролиз BF_4^- [3], SO_3F^- [5], а также мног других фторокомплексных анионов; во всех этих случаях каталитическ действие H^+ связано с присоединением его к аниону. Вследствие сутствия заряда у молекулы $H_3N : BF_3$ она не способна присоединя H^+; поэтому последний и не катализирует гидролиза $H_3N : BF_3$.

Вероятные механизмы гидролиза различных двойных соединений ф ристого бора будут подробно рассмотрены позднее, в другой статье.

В настоящей статье отметим существенное различие кинетики г ролиза $C_5H_5N : BF_3$ и $H_3N : BF_3$, заключающееся в том, что гидролиз в рого соединения резко ускоряется в присутствии F^- и особенно ОН Предварительные опыты показали, что гидролиз $CH_3NH_2 : BF_3$ так резко ускоряется в присутствии ионов F^- и OH^-.

По-видимому, причиной этого различия является возможность п соединения ионов F^- или OH^- к атомам водорода, содержащимся в дв ных соединениях BF_3 с первичными и вторичными, но не с третичны аминами. Для проверки этого будет исследована кинетика гидролиза дв ных соединений с моно-, ди- и триметиламином.

Возрастание способности молекулы NH_3 к образованию водородн связей при координировании ее фтористым бором подтверждается прис динением дополнительных молекул аммиака к $H_3N : BF_3$ [6]. Естеств но, что OH^-, являющийся более сильным основанием, чем F^-, энергич присоединяется к $H_3N : BF_3$ [6] и сильнее ускоряет ее разложение. Ес принять, что образование $F^- \ldots H_3N : BF_3$ или $HO^- \ldots H_3N : BF_3$ являе быстрым обратимым процессом, а распад этих комплексов определяет

етику процесса, то гидролиз $H_3N : BF_3$ в присутствии F^- или OH^- должен быть процессом второго порядка.

Действительно, рис. 4 показывает, что наблюдаемая в присутствии F^- константа скорости гидролиза $H_3N : BF_3$ приблизительно пропорциональна концентрации F^-. Некоторую роль играет и повышение pH в результате гидролиза F^-; однако, как показывает опыт в табл. 2, достигнутое введением HF снижение pH до ~5,2 не устраняет полностью ускоряющего действия ионов F^-.

Гидролиз $H_3N : BF_3$ в растворе NaF должен протекать по двум (или, если учесть влияние OH^- — по трем) параллельным процессам. Пренебрегая влиянием OH^- и обозначая концентрацию $H_3N : BF_3$ через c, имеем

$$-\frac{dc}{dt} = kc + k_2c\,[F^-] = (k + k_2\,[F^-])\,c \equiv k_F c, \qquad (3)$$

откуда

$$k'_F \equiv 0{,}4343 k_F = k' + 0{,}4343 k_2\,[F^-]. \qquad (4)$$

Уравнение (4) дает возможность вычислить приближенное значение $k'_2 = 0{,}4343\ k_2$ (пренебрегая влиянием ионов OH^-, являющихся продуктом гидролиза F^-). Все расчеты проведены для 0,53 M NaF, причем значения k'_F брались из табл. 2, а значения k' вычислялись по уравнению (2). Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 5.

Таблица 3

Значения $k'_2 = 0{,}4343\ k_2$ *моль/л мин*

t, °C	k'_2
25	$4{,}5 \cdot 10^{-5}$
50	$1{,}58 \cdot 10^{-3}$
60	$5{,}63 \cdot 10^{-3}$

Зависимость $\lg\ k_2'$ от $1/T$ (рис. 5) изображается прямой линией, лежащей параллельно линии, описывающей уравнение (2). Таким образом, экспериментальные энергии активации гидролиза $H_3N : BF_3$ в отсутствие F^- (E) и в присутствии F^- (E_1) практически совпадают. Следует, однако, учесть, что если верен предположенный выше механизм реакции, то k_2' является произведением константы равновесия образования $F^-...H_3N : BF_3$ из гидратированных $H_3N : BF_3$ и F^- и истинной константы скорости распада $F^-...H_3N : BF_3$. Соответственно этому E_1 равна сумме энтальпии образования $F^-...H_3N : BF_3$ и истинной энергии активации распада $F^-...H_3N : BF_3$; если, как можно предположить, она меньше, чем E_1, то образование $F^-...H_3N : BF_3$ является эндотермическим процессом, что вызывается частичной дегидратацией иона F^- при его присоединении.

Выводы

1. Разработан метод непосредственного определения трифтор-амминбора в присутствии продуктов его гидролиза.

2. Гидролиз $H_3N : BF_3$ в водных растворах является реакцией первого порядка. Зависимость константы скорости от температуры описывается уравнением (2).

Экспериментальная энергия активации равна $E = 27{,}2$ *ккал/моль*, энтропия активации $\Delta S^{\neq} = 3{,}2$ *кал/град*. Гидролиз $H_3N : BF_3$ не катализируется ионами H^+.

3. Гидролиз $H_3N : BF_3$ ускоряется присутствием ионов F^-, пропорционально их концентрации и очень быстро протекает при действии OH^-. Экспериментальная энергия активации не изменяется введением ионов F^-.

4. Рассмотрен вероятный механизм гидролиза $H_3N : BF_3$.

Днепропетровский институт инженеров железнодорожного транспорта

Поступила 15.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Рысс, Н. П. Писаржевская, Докл. АН СССР, 87, 995, 195
2. A. W. Laubengayer, G. F. Condike, J. Amer. Chem. Soc., 70, 227 1948.
3. И. Г. Рысс, М. М. Слуцкая, Бюлл. Всесоюзн. хим. о-ва им. Д. И. Менд леева, № 3, 37, 1940; Ж. физ. химии, 21, 549, 1947.
4. И. Г. Рысс и С. Л. Идельс, Ж. неорган. химии, 2, 2716, 1957.
5. И. Г. Рысс, Т. А. Грибанова, Ж. физ. химии, 29, 1822, 1955.
6. H. C. Brown, S. Johnson, J. Amer. Chem. Soc., 76, 1978, 1954.

KINETICS OF THE HYDROLYSIS OF BORON AMMINE TRIFLUORIDE

I. G. Ryss and *S. L. Idel's* (*Dnepropetrovsk*)

Summary

A method has been developed for the direct determination of boron ammine triflu ride in the presence of products of its hydrolysis.

The hydrolysis of $H_3N: BF_3$ in aqueous solutions is a first order reaction. The d pendence of the rate constant (in min^{-1}) on the temperature is described by the equation

$$\lg k_{\min^{-1}} = 14.70—5945/T.$$

The experimental energy of activation equals 27.2 *kcal*, min^{-1}, the entropy activation $\Delta sS^{\neq} = 3{,}2$ *cal. degree*$^{-1}$.

The hydrolysis of $H_3N:BF_3$ is not catalyzed by H^+ ions. It is catalyzed by ions proportionally to their concentration and proceeds very rapidly under the action OH^-. The experimental activation energy is not changed in the presence of F^- ions.

A possible mechanism for the hydrolysis of $H_3N : BF_3$ has been examined.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРА

Ким Ен Хо

За последнее время принцип соответственных состояний целесообразно применен к статистической теории растворов рядом авторов [1—6]. При этом предполагается, что потенциальная энергия взаимодействия w_{ij} между двумя молекулами i и j не зависит от взаимных ориентаций молекул и выражается при помощи параметра ε_{ij} и универсальной функции f с параметром σ_{ij} следующим образом:

$$w_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} f(\sigma_{ij}/r). \quad (1)$$

Потенциал Ленард-Джонса, имеющий вид

$$w_{ij}(r) = 4\varepsilon_{ij}[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^6], \quad (2)$$

является одним из случаев (1), где ε_{ij} — потенциальная энергия пары молекул (относительно бесконечности) в равновесном расстоянии $2^{1/6}\sigma_{ij}$.

Среди ряда работ привлекают внимание работы Пригожина и его сотрудников [5] и работа Скотта [6]. Метод подхода и полученные в обеих работах результаты весьма схожи по характеру. Обе трактовки состоят в том, что применяется принцип соответственных состояний к ячейковой модели растворов и усредняются потенциальные функции вида (2) в ячейке.

В указанных работах [1—6] рассмотрены растворы, состоящие только из неполярных молекул, имеющих сферическую форму и обладающих изотропным полем сил.

Чтобы применить принцип соответственных состояний в случае, при котором энергия взаимодействия w_{ij} зависит от ориентации молекул, Кук и Роулинсон [7] использовали метод статистически усреднения энергии взаимодействия по всем ориентациям молекул. При помощи этого Роулинсон и Суттон [8] расширили теорию конформальных растворов Лонжет-Хиггинса [1].

В настоящей работе мы рассмотрим влияние электростатического взаимодействия молекул, составляющих раствор, на термодинамические функции, применяя принцип соответственных состояний. Для простоты мы ограничимся бинарными растворами.

Используем индексы i и j для обозначения сорта молекул. Предположим, что энергию взаимодействия между двумя молекулами можно написать следующим образом:

$$w_{ij}(r, \theta_1, \theta_2, \phi_1, \phi_2) = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^6\right] + \\ + \frac{1}{2r^6}\mu_i^2\alpha_j(1 + 3\cos^2\theta_1) + \frac{1}{2r^6}\mu_j^2\alpha_i(1 + 3\cos^2\theta_2) + \\ + \frac{\mu_i\mu_j}{r^3}[-2\cos\theta_1\cos\theta_2 + \sin\theta_1\sin\theta_2\cos(\phi_2 - \phi_1)]. \quad (3)$$

Здесь μ_i — численное значение собственного момента диполя; α_i — ко: фициент поляризации молекул; ε_{ij} и σ_{ij} — параметры Ленард-Джонса д пары молекул $i - j$; r — расстояние между центрами молекул; θ_1 и θ_2 углы между прямой, соединяющей центры двух молекул, и диполем да ной молекулы; ϕ_1 и ϕ_2 — азимутальные углы плоскости, содержащ центральную прямую и данный диполь.

Первый член в (3) означает потенциал Ленард-Джонса, втор и третий — энергию взаимодействия между собственным диполем им индуцированным диполем, а последний — энергию взаи действия между двумя собственными диполями. При учете электроста ческого взаимодействия мы пренебрегли тем, что дипольный момент кажд молекулы сам изменяется под действием соседних диполей. Формула похожа по форме на потенциал Стокмайера [9], но отличается от него пр бавлением второго и третьего членов.

Проведем сначала усреднение w_{ij} по ориентациям молекул. В при ципе такое усреднение потенциальной энергии взаимодействия по вс возможным конфигурациям было применено М. И. Шахпароновым [10, 1

Вычислим эффективную среднюю энергию (свободную энергию) с дующим образом:

$$\langle w_{ij}(r)\rangle = -kT\ln\left[\frac{1}{8\pi}\int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{\pi}\int\limits_0^{2\pi} e^{-w_{ij}/kT}\sin\theta_1\sin\theta_2\,d\theta_1\,d\theta_2\,d(\phi_2-\phi_1)\right].$$

При вычислении суммы по состояниям удается получить правильн результат, как доказано Рушбруком [12], только при использован $\langle w_{ij}(r)\rangle$ вместо $w_{ij}(r)$.

Подынтегральную функцию в (4) разложим в ряд по степеням 1 и проинтегрируем почленно. Ограничиваясь третьей степенью $1/T$, пол чаем

$$\langle w_{ij}(r)\rangle = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12}(1+A_{ij}) - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}(1+\Delta_{ij})\right],$$

где

$$A_{ij} = -\frac{1}{40\,kT\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{12}}(\mu_i^4\alpha_j^2 + \mu_j^4\alpha_i^2),$$

$$\Delta_{ij} = \frac{1}{4\varepsilon_{ij}\sigma_{ij}^{6}}\left(\mu_i^2\alpha_j + \mu_j^2\alpha_i + \frac{\mu_i^2\mu_j^2}{3kT}\right).$$

Следует отметить, что если пренебречь содержащим α_i членом в (то параметры Δ_{ii} по характеру похожи на квадраты «обобщенных моме тов» полярных молекул, введенных В. К. Семенченко [13] и уточненн М. И. Шахпароновым [14].

Оказалось, что Δ_{ij}, согласно (7), очень мал (обычно $< 0{,}05$) по сра нению с единицей, и A_{ij} — численно имеет тот же порядок, что квадраты Δ. Поэтому в дальнейшем пренебрежем A_{ij} и вместо (5) з пишем

$$\langle w_{ij}(r)\rangle = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r}\right)^{6}(1+\Delta_{ij})\right].$$

Переписывая (8) в форме (2), имеем

$$\langle w_{ij}(r)\rangle \doteq \varepsilon_{ij}(1+2\Delta_{ij})\,f\,[r/(1-\Delta_{ij}/6)],$$

где

$$f(r) \equiv 4\,[(\sigma_{ij}/r)^{12} - (\sigma_{ij}/r)^{6}].$$

Как видно из (9), из-за электростатического взаимодействия глубина отенциальной ямы увеличивается на $2\Delta_{ij}\varepsilon_{ij}$, и эффективный диаметр толкновения σ_{ij} уменьшается на $\Delta_{ij}\sigma_{ij}/6$. Формально можно легко расширить теорию конформальных растворов Лонжет-Хиггинса на случай астворов, состоящих из полярных молекул, при помощи (9), следуя меоду Роулинсона и Суттона [8]. Но, нам кажется, применение прямой трак-овки соответственных состояний более полезно, чем это. Мы следуем рактовке Скотта [6] с небольшим изменением.

Рассмотрим ячейковую модель раствора. Предположим, что мы имеем ва сорта ячеек: один принадлежит к молекуле сорта 1 и другой — к мо-екуле сорта 2. Молекула, находящаяся в ячейке, испытывает действие ил окружающих ее молекул. Предположим, что эффективную среднюю нергию можно записать в виде:

$$\langle w_1(r)\rangle = x_1(1+\delta x_2)\langle w_{11}(r)\rangle + x_2(1-\delta x_1)\langle w_{12}(r)\rangle, \tag{10}$$

$$\langle w_2(r)\rangle = x_1(1+\delta x_2)\langle w_{12}(r)\rangle + x_2(1-\delta x_1)\langle w_{22}(r)\rangle. \tag{11}$$

десь индекс 1 относится к компоненту 1 и индекс 2 — к компоненту 2; x_1 и x_2— мольные доли каждого компонента: δ — параметр, учитывающий ебольшое отклонение от полной хаотичности распределения молекул.

Параметр δ имеет следующий смысл: вероятность непосредственного ахождения молекулы сорта 1 около данной молекулы (каким бы сортом и была эта молекула) будет больше на $\delta\, x_1\, x_2$ той вероятности, которую ы имеем в случае полной хаотичности (она равна x_1), а вероятность не-осредственного нахождения молекул сорта 2 около данной молекулы еньше на $\delta x_1\, x_2$ той вероятности, которую мы имеем в случае полной хао-ичности (она равна x).

Введем новые параметры: η, ψ, ξ и ρ, связанные с параметрами ε_{ij} и σ_{ij} следующими соотношениями:

$$\varepsilon_{11}/\varepsilon = 1 - \eta + \eta^2/2; \tag{12}$$

$$\varepsilon_{22}/\varepsilon = 1 + \eta + \eta^2/2; \tag{13}$$

$$\varepsilon_{12}/\varepsilon = 1 - \psi; \tag{14}$$

$$\sigma_{11}/\sigma = 1 - \xi/6; \tag{15}$$

$$\sigma_{22}/\sigma = 1 + \xi/6; \tag{16}$$

$$\sigma_{12}/\sigma = 1 + \rho, \tag{17}$$

де $\varepsilon \equiv (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}$ и $\sigma \equiv (\sigma_{11} + \sigma_{22})/2$.

Здесь мы предполагали, что все новые параметры значительно меньше диницы. В (12) и (13) мы прибавили $\eta^2/2$ потому, что $(1-\eta+\eta^2/2)$ $(1+\eta+\eta^2/2) = 1 + O(\eta^4)$ и равенство $\varepsilon_{11}\varepsilon_{22} = \varepsilon^2$ лучше удовлетворяется, ем в случае без него. Значения ψ и ρ можно оценить с меньшей точ-остью, чем η и ξ.

Подставляя (8) в (10) и (11), можно переписать $\langle w_1(r)\rangle$ и $\langle w_2(r)\rangle$ форме (2). В переписанной формуле для $\langle w_1(r)\rangle$ имеем новые пара-метры Ленард-Джонса, которые мы обозначим через ε_1 и σ_1. Мы также имеем параметры ε_2 и σ_2, относящиеся к $\langle w_2(r)\rangle$. Эти все новые пара-метры связаны с параметрами ε_{ij}, σ_{ij}, δ и Δ_{ij}, и, следовательно, согласно (12) — (17), с параметрами η, ξ, ψ, ρ, δ и Δ_{ij}.

В дальнейшем пренебрежем всеми членами, содержащими η и ξ в степени выше второй, и, учитывая, что значения ψ, ρ и Δ_{ij} по порядку меньше, чем вторая степень по η и ξ, пренебрежем всеми членами, содер-жащими ψ, ρ и Δ_{ij} в степени выше первой. При этом сохраним члены $\eta\Delta_{ij}$, $\xi\Delta_{ij}$, $\xi\rho$ и т. п.

Проводя вычисление, получаем следующие соотношения:

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon} = 1 + x_1\left[-\eta + 2\Delta_{11} + \frac{1}{2}\eta^2 - \xi^2 - 2(\eta+\xi)\Delta_{11}\right] + \\ + x_2(2\Delta_{12} - \psi) + x_1^2(\xi^2 + 2\xi\Delta_{11}) + x_1x_2[2\xi\Delta_{12} - \eta\delta + 2\delta(\Delta_{11} - \Delta_{12}) - \xi\rho]; \quad (1$$

$$\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon} = 1 + x_2\left[\eta + 2\Delta_{22} + \frac{1}{2}\eta^2 - \xi^2 + 2(\eta+\xi)\Delta_{22}\right] + x_1(2\Delta_{12} - \psi) + \\ + x_2^2(\xi^2 - 2\xi\Delta_{22}) - x_1x_2[2\xi\Delta_{12} + \eta\delta + 2\delta(\Delta_{22} - \Delta_{12}) - \xi\rho]; \quad (1$$

$$\left(\frac{\sigma_1}{\sigma}\right)^3 = 1 + \frac{1}{2}x_1\left[-\xi - \Delta_{11} + \eta\xi + \frac{17}{12}\xi^2 + (\eta+\xi)\Delta_{11}\right] - \\ - \frac{1}{2}x_2(\Delta_{12} - \rho) - \frac{1}{2}x_1^2\left[\eta\xi + \frac{5}{4}\xi^2 + \left(\eta + \frac{1}{2}\xi\right)\Delta_{11}\right] - \\ - \frac{1}{2}x_1x_2\left[\left(\eta + \frac{1}{2}\xi\right)\Delta_{12} + \xi\delta + \delta(\Delta_{11} - \Delta_{12}) - \eta\rho + \xi\psi - \frac{5}{2}\xi\rho\right]; \quad (2$$

$$\left(\frac{\sigma_2}{\sigma}\right)^3 = 1 + \frac{1}{2}x_2\left[\xi - \Delta_{22} + \eta\xi + \frac{17}{12}\xi^2 - (\eta+\xi)\Delta_{22}\right] - \\ - \frac{1}{2}x_1(\Delta_{12} - \rho) - \frac{1}{2}x_2^2\left[\eta\xi + \frac{5}{4}\xi^2 - \left(\eta + \frac{1}{2}\xi\right)\Delta_{22}\right] + \\ + \frac{1}{2}x_1x_2\left[\left(\eta + \frac{1}{2}\xi\right)\Delta_{12} - \xi\delta + \delta(\Delta_{22} - \Delta_{12}) - \eta\rho + \xi\psi - \frac{5}{2}\xi\rho\right]. \quad (2$$

Перейдем теперь к вычислению избыточных функций раствора. След Скотту [6] и используя полученные им формулы, избыточную свободну энтальпию Φ^E для одного моля раствора и мольный объем смещения V можно приблизительно записать следующим образом:

$$\Phi^E = E^*(\gamma)^E - \frac{1}{2}T\frac{\partial E^*}{\partial T}(\gamma^2)^E; \quad (2$$

$$V^M = V^0(\lambda)^E - T\frac{\partial V^0}{\partial T}[(\gamma)^E + (\gamma\lambda)^E - (\gamma^2)^E] + \frac{1}{2}T^2\frac{\partial^2 V^0}{\partial T^2}(\gamma^2)^E. \quad (2$$

Здесь E^* — энергия сцепления (энергия испарения с противополо ным знаком) стандартной жидкости, V^0 — мольный объем стандартн жидкости. Кроме того, мы ввели обозначения:

$$(\gamma)^E = x_1(\gamma_1 - \gamma_{11}) + x_2(\gamma_2 - \gamma_{22}); \quad (2$$

$$(\gamma^2)^E = x_1(\gamma_1^2 - \gamma_{11}^2) + x_2(\gamma_2^2 - \gamma_{22}^2); \quad (2$$

$$(\gamma\lambda)^E = x_1(\gamma_1\lambda_1 - \gamma_{11}\lambda_{11}) + x_2(\gamma_2\lambda_2 - \gamma_{22}\lambda_{22}), \quad (2$$

где $\gamma_i = \varepsilon_i/\varepsilon - 1$, $\lambda_i = (\sigma_i/\sigma)^3 - 1$, γ_{ii} и λ_{ii} — значения γ_i и λ_i, ког $x_i = 1$ $(i = 1, 2)$. Ввиду того что pV^0 и RT по значению гораздо меньш чем E^*, в (22) мы пренебрегли содержащими их членами.

Из (22) и (23) при помощи (18)—(21) получим

$$\frac{\Phi^E}{x_1x_2} = -(\eta^2 + \xi^2 + \eta\delta + 2\psi)E^* + \frac{3}{2}\eta^2E_d^* - 2E^*\Delta^{(2)} + \\ + [(2\eta - \xi + \delta)E^* - 3\eta E_d^*]\Delta^{(1)} - \\ - \{[(\xi - \delta)E^* + \eta E_d^*]\Delta^{(2)} + \xi\rho E^*\}(x_1 - x_2); \quad (2$$

$$\begin{aligned}\frac{V^M}{x_1x_2} = {} & \left(\frac{1}{2}\eta\xi + \frac{11}{24}\xi^2 + \rho - \frac{1}{2}\xi\delta\right)V^0 + \left(-2\eta^2 + \xi^2 + \frac{3}{2}\eta\xi + \eta\delta + 2\psi\right)V_d^0 - \\ & - \frac{3}{2}\eta^2 V_{dd}^0 + \left(\frac{1}{2}V^0 + 2V_d^0\right)\Delta^{(2)} + \\ & + \left[\frac{1}{4}\left(\eta - \frac{1}{2}\xi - \delta\right)V^0 + \left(\frac{19}{4}\eta - \frac{1}{2}\xi - \delta\right)V_d^0 + 3\eta V_{dd}^0\right]\Delta^{(1)} + \\ & + \left\{\left[\frac{1}{4}\left(\eta + \frac{1}{2}\xi - \delta\right)V^0 + \left(\frac{9}{4}\eta + \frac{1}{2}\xi - \delta\right)V_d^0 + \eta V_{dd}^0\right]\Delta^{(2)} + \right. \\ & \left. + \frac{1}{2}\left(\eta\rho - \xi\psi + \frac{5}{2}\xi\rho\right)V^0 + \xi\rho V_d^0\right\}(x_1 - x_2), \qquad (28)\end{aligned}$$

$$\Delta^{(1)} = \Delta_{11} - \Delta_{22}; \qquad (29)$$

$$\Delta^{(2)} = \Delta_{11} + \Delta_{22} - 2\Delta_{12}, \qquad (30)$$

, вводя индекс d и dd, мы обозначили

$$E_d^* \equiv T\,\frac{\partial E^*}{\partial T}, \qquad E_{dd}^* \equiv T^2\,\frac{\partial^2 E^*}{\partial T^2},$$

$$V_d^0 \equiv T\,\frac{\partial V^0}{\partial T}, \qquad V_{dd}^0 \equiv T^2\,\frac{\partial^2 V^0}{\partial T^2}.$$

Дифференцируя по температуре T и применяя обычные термодинами-еские формулы, из (27) можно вычислить другие избыточные функции. ак видно из (7), а также из (29) и (30), $\Delta^{(1)}$ и $\Delta^{(2)}$ вообще зависят от тем-ературы. Что касается параметров η, ξ и т. д., то, если энергия взаимо-ействия молекул, кроме электростатической, не зависит от ориентации олекул, эти параметры можно считать не зависимыми от температуры. днако, как показано Куком и Роулинсоном [7], в ином случае эти па-аметры нужно считать зависимыми от температуры.

Поскольку полярные молекулы никогда не имеют сферически-симмет-ической формы, в нашем случае нужно всегда учитывать зависимость тих параметров от температуры. Тем не менее, если мы предполагаем, то эта зависимость незначительна и можно ей пренебречь, то получаем ледующие формулы для избыточной энергии S^E и энтальпии смешения H^M:

$$\begin{aligned}\frac{TS^E}{x_1x_2} = {} & \left(-\frac{1}{2}\eta^2 + \xi^2 + \eta\delta + 2\psi\right)E_d^* - \frac{3}{2}\eta^2 E_{dd}^* - 2\left(k_2E^* - E_d^*\right)\Delta^{(2)} + \\ & + \{-k_1(\xi - 2\eta - \delta)E^* + [(1 - 3k_1)\eta + \xi - \delta]E_d^* + 3\eta E_{dd}^*\}\Delta^{(1)} + \\ & + \{[-k_2(\xi - \delta)E^* + (\eta - k_2\eta + \xi - \delta)E_d^* + \eta E_{dd}^*]\Delta^{(2)} + \xi\rho E_d^*\}(x_1 - x_2); \qquad (31)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{H^M}{x_1x_2} = {} & -(\eta^2 + \xi^2 + \eta\delta + 2\psi)(E^* - E_d^*) - \frac{3}{2}\eta^2 E_{dd}^* - \\ & - 2[(1 + k_2)E^* - E_d^*]\Delta^{(2)} - \{(1 + k_1)(\xi - 2\eta - \delta)E^* + \\ & + [(2 + 3k_1)\eta - \xi + \delta]E_d^* + 3\eta E_{dd}^*\}\Delta^{(1)} - \\ & - \{[(1 + k_2)(\xi - \delta)E^* + (k_2\eta - \xi + \delta)E_d^* - \eta E_{dd}^*]\Delta^{(2)} + \\ & + \xi\rho(E^* - E_d^*)\}(x_1 - x_2), \qquad (32)\end{aligned}$$

де

$$k_1 = -\frac{1}{\Delta^{(1)}}\left(T\,\frac{d\Delta^{(1)}}{dT}\right). \qquad (33)$$

$$k_2 = \frac{1}{\Delta^{(2)}}\left(T\,\frac{d\Delta^{(2)}}{dT}\right). \qquad (34)$$

Здесь следует отметить, что формулы (31) и (32) для TS^E и H^M требую более узких допущений о свойстве молекул, чем формула (30) для Ф

Несмотря на грубость нашей теории, связанную главным образо с несколькими допущениями в ней, нам кажется, можно сделать сл дующие выводы, хотя бы обладающие ориентировочным характеро

1. Во всех формулах (27), (28), (31) и (32) для избыточных терм динамических функций (надо отметить, что $H^M = H^E$, $V^M = V^E$) соде жатся не отдельные параметры Δ_{11}, Δ_{22} и Δ_{12}, а какие-то разницы эт параметров: $\Delta^{(1)}$ и $\Delta^{(2)}$, выражаемые соотношениями (29) и (30). Отсю

Значение $c\Delta^{(1)}$ и $c\Delta^{(2)}$ (в системе CGSE)

Система	μ_1 $\times 10^{-18}$	μ_2	α_1 $\times 10^{-23}$	α_2	$c\Delta^{(1)}$ $\times 10^{-59}$	$c\Delta^{(2)}$ $\times 10^{-59}$
Хлороформ—бензол	1,10	0	0,28	1,03	3,18	0,68
Метиловый спирт — бензол	1,64	0	0,32	1,03	7,60	2,04
Метиловый спирт — хлороформ	1,64	1,10	0,32	0,82	4,42	0,29
Этиловый спирт — хлороформ	1,67	1,10	0,51	0,82	6,05	1,02

следует, что на избыточную термодинамическую функцию влияет толь разница электростатических свойств молекул, составляющих раство Итак, если она мала, т. е. $\Delta^{(1)} \approx 0$ (следовательно, и $\Delta^{(2)} \approx 0$), электростатические взаимодействия молекул, если даже и не малые, влияют на избыточные термодинамические функции растворов. Эт объясняется тот факт, что Φ^E очень мала в некоторых ассоциирова ных растворах (как, например, в растворах этилового спирта с метил вым или с пропиловым).

2. Величину Φ^E при эквимольной концентрации обозначим (Φ^E) разделим ее на две части:

$$(\Phi^E) = (\Phi^E)^0 + (\Phi^E)^{\text{эл}};$$

$$\frac{1}{4}(\Phi^E)^0 = (\eta^2 + \xi^2 + \eta\delta + 2\psi)(-E^*) + \frac{3}{2}\eta^2 E_d^*;$$

$$\frac{1}{4}(\Phi^E)^{\text{эл}} = 2(-E^*)\Delta^{(2)} - [(2\eta - \xi + \delta)(-E^*) + 3\eta E_d^*]\Delta^{(1)}.$$

Следует здесь отметить, что при обмене обоих компонентов меж собой изменяются знаки параметров η, ξ, δ и $\Delta^{(1)}$ и не изменяются зна параметров ψ и $\Delta^{(2)}$. Следовательно, значение (Φ^E) при обмене к понентов между собой остается постоянным.

Избыточная свободная энтальпия $(\Phi^E)^0$ раствора при отсутст электростатического взаимодействия молекул, как правило, имеет по жительное значение (как, например, в растворах: четыреххлорист углерод — бензол, бензол — циклогексан, бензол — сероуглерод и т. Это объясняется выражением (36) для $(\Phi^E)^0$, в которой $-E^* > 0$, $E_d^* >$ и, вероятно, $\eta^2 + \xi^2 > |\eta\delta + 2\psi|$.

Вклад в избыточную свободную энтальпию $(\Phi^E)^{\text{эл}}$, вносимый элект статическим взаимодействием молекул, может быть или положительн или отрицательным.

Чтобы оценить знаки и приблизительные значения величины и $\Delta^{(2)}$, мы допустим, что $\varepsilon_{11}\sigma_{11}^6 = \varepsilon_{22}\sigma_{22}^6 = \varepsilon_{12}\sigma_{12}^6 = c^{-1}/4$, где c — поло

ельная постоянная. В таблице приведены вычисленные таким образом начения $c\Delta^{(1)}$ и $c\Delta^{(2)}$. Как видно из таблицы, обычно $\Delta^{(2)} > 0$, и если молекула компонента 1 более полярная, чем молекула компонента 2, то акже $\Delta^{(1)} > 0$. Кроме того, видно, что $\Delta^{(2)}$ значительно меньше, чем $\Delta^{(1)}$.

Если $\Delta^{(1)} \gg |\Delta^{(2)}|$ и $2\eta > |\xi - \delta|$, как частный случай, то из (37) озможно $(\Phi^E)^{эл} < 0$. Итак, весьма возможно, что также $(\Phi^E) < 0$, огда раствор содержит хотя бы один компонент полярной молекулы. литературе мы встречаемся с некоторыми такими случаями, как, апример: бензол — хлороформ [15], хлороформ — ацетон [16], этиловый пирт — диэтиламин [17] и т. д.

3. Как известно, зависимость избыточных термодинамических функций ^{E} (например, Φ^E, S^E, H^M и т. д.) от состава x_1 (или x_2) большей астью выражается несимметричной кривой. В первом приближении симметрия этой кривой выражается линейной зависимостью G^E/x_1x_2 т x_1 (или x_2), как в формулах (27), (28), (31) и (32), в которых поледний член, содержащий $(x_1 - x_2)$, дает меру асимметрии. Здесь можно видеть, что значения последнего члена меньше по порядку, чем остальые, так как $\Delta^{(2)}$ меньше по порядку, чем $\Delta^{(1)}$.

4. Фактор перед $(x_1 - x_2)$ в (27) обозначим через K:

$$K = [(\xi - \delta) E^* + \eta E_d^*] \Delta^{(2)} + \xi \rho E^*. \qquad (38)$$

сли $K > 0$, то Φ^E/x_1x_2 увеличивается с увеличением x_2 (или уменьшеием x_1) и максимум кривой Φ^E (в случае $\Phi^E > 0$) смещается в сторону компонента 2. Если $K < 0$, то этот максимум смещается в сторону омпонента 1. Абсолютное значение величины K является мерой асимметрии кривой Φ^E.

Если молекула компонента 1 больше молекулы компонента 2, то, ероятно, $\xi > 0$ и $\delta > 0$, исходя из определения этих параметров, а в то же ремя $\eta > 0$, так как большая молекула обычно обладает бо́льшим начением параметра ε_{ii}, чем маленькая молекула, т. е. $\varepsilon_{22} > \varepsilon_{11}$.

Благодаря малости параметра ρ и компенсации параметров ξ и δ ежду собой, вероятно, что знак и приблизительное значение величины определяются знаком и значением члена $\eta E_d^* \Delta^{(2)}$ в (38), значение которого превосходило бы остальное.

Из указанного вытекает следующее правило: во первых, асимметрия ривой Φ^E тем более, чем больше разница размеров (η) молекул компонтов и чем больше разница электростатических свойств ($\Delta^{(2)}$) молекул омпонентов; во вторых, максимум этой кривой Φ^E смещается в сторону омпонента бо́льшей молекулы (точнее говоря, молекулы, обладающей ольшим значением ε_{ii}).

Второе правило отличается от правила, высказанного В. А. Киреевым 8], в котором говорится, что значение Φ^E/x_1x_2 обычно увеличивается повышением содержания в смеси менее полярного компонента. Насколь- нам известно, имеющиеся экспериментальные данные, в том числе те нные, которые рассмотрены В. А. Киреевым [18], объясняются как наим правилом, так и правилом, высказанным В. А. Киреевым.

В заключение автор выражает глубокую благодарность проф. М. И. ахпаронову, под руководством которого была выполнена эта работа.

Выводы

1. Вычислены избыточные термодинамические функции для растворов, ставленных из полярных молекул, при помощи использования трактов, в которой подходящим образом применен принцип соответственных стояний. На основании полученных формул рассмотрено влияние элек-

тростатического взаимодействия молекул на избыточные термодинамич ские функции.

2. Показано, что это влияние может быть малым в случае, когда об молекулы компонентов раствора обладают сходным электрическим сво ством.

3. Показано, что из-за электростатического взаимодействия молеку значения избыточной свободной энтальпии могут быть и отрицательным в частном случае.

4. Показано, что асимметрия в кривой, выражающей зависимости и быточной свободной энтальпии от мольной доли раствора, возникает наличия разницы размеров и разницы электростатических свойств мол кул обоих компонентов, и максимум (минимум) этой кривой, как прав ло, смещается в сторону компонента большей (меньшей) молекулы.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
16.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. H. C. Longuet-Higgins, Proc. Roy. Soc., A205, 247, 1951.
2. I. Prigogine, V. Mathot, J. Chem. Phys., 20, 49, 1952.
3. Z. W. Salsburg, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 21, 2169, 1953.
4. I. Prigogine, A. Bellemans, Disc. Faraday Soc., 15, 80, 1953.
5. I. Prigogine, A. Bellemans, A. Englert-Chwols, J. Chem. Phy 24, 518, 1956.
6. R. L. Scott, J. Chem. Phys., 25, 193, 1956.
7. D. Cook, J. S. Rowlinson, Proc. Roy. Soc., A219, 405, 1953.
8. J. S. Rowlinson, J. R. Sutton, Proc. Roy. Soc., A229, 271, 396, 1955.
9. W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 9, 398, 1941.
10. М. И. Шахпаронов, Ж. физ. химии, 25, 1103, 1951.
11. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, 19 стр. 378.
12. G. S. Rushbrooke, Trans, Faraday, Soc., 36, 1055, 1940.
13. В. К. Семенченко, Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 22, 1952.
14. М. И. Шахпаронов, Ж. физ. химии, 26, 1834, 1952.
15. В. А. Киреев, И. П. Ситников, Ж. общ. химии, 16, 979, 1946.
16. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 14, 1456, 1940.
17. J. L. Copp, D. H. Everett, Disc. Faraday Soc., 15, 174, 1953.
18. В. А. Киреев, Ж. физ. химии, 16, 124, 1942.

THE INFLUENCE OF ELECTROSTATIC INTERACTION OF MOLECULES ON TH THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF SOLUTIONS

Kim Yong Ho

Summary

The excess thermodynamic functions for solutions of polar molecules have been culated with the aid of a method in which proper use was made of the principle of co ponding states. Based on the formulas obtained the effect of electrostatic interaction o molecules on the excess thermodynamic functions has been examined. It has been sh that the effect may be small when both molecules of the components of the solution endowed with similar electrical properties. Owing to electrostatic interaction of the m cules the excess free enthalpy has been shown capable of assuming negative value particular cases.

It has been shown that asymmetry in the curve describing the dependence o excess free enthalpy on the molar fraction of the solution arises because of the differen sizes and in electrostatical properties of the molecules of both components and as a the maximum(minimum) of the curve shifts toward the larger (smaller) molecule c ponent.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 2

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ НОРМАЛЬНЫХ АЛКАНОВ НА СИЛИКАГЕЛЕ

А. А. Исирикян, А. В. Киселев и Б. А. Фролов

На основании аддитивности ван-дер-ваальсовых сил, ответственных за физическую адсорбцию, целесообразно определить энергию адсорбции отдельных звеньев гомологических рядов органических соединений и оценить энергию, вносимую двойной, тройной и сопряженной связями, изомеризацией, циклизацией, замещениями и другими особенностями строения молекул с тем, чтобы в дальнейшем, опираясь на значения соответствующих инкрементов, вычислять энергию адсорбции сложного соединения. Такая задача поставлена нами прежде всего для адсорбции углеводородов и их производных [1—12].

Решение этой задачи для адсорбционных систем возможно двумя путями: теоретическим расчетом энергии адсорбции и непосредственным измерением теплот адсорбции в калориметре или определением их из изостер. Теоретические расчеты энергии адсорбции углеводородов проведены лишь для адсорбентов, обладающих однородной поверхностью и простым строением решетки, например, для адсорбции на графите [1—6, 12] и окиси магния [7]. В случае же адсорбции на адсорбентах со сложным или неопределенным строением объема твердых частиц, с геометрически и химически неоднородной поверхностью теоретические расчеты затруднительны. В таких случаях необходимые для расчетов энергии адсорбции сложных молекул инкременты можно получить из непосредственных измерений зависимости дифференциальных теплот адсорбции Q_a от заполнения поверхности θ. Силикагели являются примером таких адсорбентов с геометрической и химической неоднородностью поверхности [13—15].

Измерения теплот адсорбции углеводородов на силикагелях, кварце и кремнеземах произведены нами в работах [10, 11, 16—19]. В настоящей работе продолжено исследование теплоты адсорбции *н*-алканов на широкопористом силикагеле, начатое в работах [10, 16], и измерены теплоты адсорбции *н*-пентана и *н*-октана.

А п п а р а т у р а. Примененная в этой работе адсорбционно-калориметрическая установка представляет собою упрощенный вариант описанной в [20] *. Адсорбция измерялась объемно-жидкостным методом при помощи капиллярных микробюреток диаметром в 1—3 *мм*, давление — манометром Мак-Леода и ртутным U-манометром. Точность измерения уровня жидкости в капиллярах и U-манометре составляла 20 μ. Разделение частей установки производилось при помощи ртутных клапанов. Калориметр работал по принципу постоянства теплообмена с одной металлической автоматически управляемой оболочкой. Температура его измерялась платиновым термометром сопротивления. Термометрическая чувствительность составляла $5 \cdot 10^{-5}$ градуса калориметрическая чувствительность — около $5 \cdot 10^{-3}$ *кал*. Все измерения проводились при 25° С.

М а т е р и а л ы. Как и в работах [10, 11, 13, 16], был применен однороднощирокопористый силикагель КСК-2 с удельной поверхностью 320 $м^2/г$ и диаметром пор около 100 Å. Перед опытами силикагель откачивался в высоком вакууме при 200° С в течение 30 час. *н*-Пентан был взят после исследования теплоты его адсорбции на графитированной саже [4], *н*-октан был синтезирован из *н*-бутанола. Некоторые константы примененных углеводородов приведены в таблице.

* Установка построена совместно с Г. Г. Муттиком и будет подробно описана отдельно.

Изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции *н*-пентана *н*-октана на силикагеле КСК-2 приведены на рис. 1. Изотерма адсорбци пентана, испытывая небольшой более крутой подъем при самых малых сте пенях заполнения, далее поднимается почти прямолинейно до относи тельного давления пара $p/p_s = 0{,}4$. Проведенная пунктиром десорбцион ная ветвь изотермы для октана снята не от полного насыщения $p/p_s =$ но лишь от $p/p_s = 0{,}6$, т. е. она я ляется линией пересечения петл гистерезиса [11, 16]. Сопоставлени абсолютных изотерм адсорбции *н*-пен тана и октана с абсолютными изотерма ми адсорбции *н*-гексана и *н*-гептана н этом же силикагеле [10] показывае что в пределах заполнения моносло при данном абсолютном значени давления пара величина адсорбци от пентана к октану увеличиваетс [17] в соответствии с увеличением полной теплоты адсорбции. Абсолют ная изотерма адсорбции пентана близка к полученной в [21] для кварца стеклянных шариков и такого же широкопористого силикагеля и выра жается уравнением БЭТ с константами $\alpha_m = 2{,}7$ *μмоль/м²* ($\omega_0 = 62$ Å²) $c \approx 3{,}5$.

Константы примененных углеводородов

Углеводороды	d_4^{20}	n_D^{20}	L^{25}, *ккал/моль*
н-Пентан	0,6264	1,3513	—
н-Октан	0,7033	1,3978	10,0

При переходе к октану выполнимость уравнения БЭТ нарушаетс в связи с малой абсолютной величиной чистой теплоты адсорбции $Q_a -$ и с уменьшением относительной ее величины $(Q_a - L)/L$. Из приведен ных ниже данных следует, что величина $(Q_a - L)/L$ при переходе от пентана к октану уменьшается от 0,17 до 0,14, в отличие от адсорбции на графитированной саже, для которой это отношение велико ($\approx 0{,}6$), и почти не изменяется от пентана к октану, что приводит к резко выпуклым изотермам адсорбции и к расширению области выполнимости уравнения БЭТ при переходе от пентана к октану [4, 5]. Последнее находится в соответствии с тем, что более общее уравнение изотермы адсорбции паров, учитывающее взаимодействия адсорбат — адсорбат [22, 23], при больших энергиях адсорбции сближается с уравнением БЭТ.

Рис. 1. Изотермы адсорбции паров: *1* — пентана и *2* — *н*-октана на широкопори том силикагеле и на воде (кривые без т чек); черные точки — десорбция

Для определения величины заполнения поверхности $\theta = \alpha/\alpha_m$ надо знать емкость монослоя α_m. В случае слабо адсорбирующихся веществ заметную роль играют взаимодействия адсорбат—адсорбат [24], и уравнение БЭТ в таких случаях не может дать правильных зна чений α_m. Поэтому мы воспользовались зависимостью величины площад молекул нормальных алканов ω_0, занимаемой в плотном монослое на си ликагеле, от числа углеродных атомов в их молекуле [17]. Этот прибли женный способ дает для *н*-октана $\omega_0 = 92$ Å² и $\alpha_m = 1{,}8$ *μ моль/м²*.

Дифференциальные теплоты адсорбции. Н рис. 2 приведены дифференциальные теплоты адсорбции *н*-пентана и октана на силикагале КСК-2. Начальное резкое падение теплот адсорбци

бязано, как отмечалось в работе [10], неоднородности поверхности сили-
агеля. После заполнения ~ 30% поверхности теплоты адсорбции пре-
ышают теплоты конденсации соответствующих паров приблизительно
ишь на 1,5 *ккал/моль*. Дальнейшая адсорбция сопровождается весьма
алым падением теплот. В области $\theta > 1$ теплота адсорбции уменьшается
есьма медленно, оставаясь, как и в случае адсорбции гексана и гептана
а силикагеле [10, 11], значительно большей теплоты конденсации L.
этой области величина чистой теплоты адсорбции характеризует не
только адсорбционное поле силикагеля, сильно экранируемое уже пер-
ым слоем адсорбированных молекул углеводородов (как при адсорбции
а кварце [19]), сколько сокращение с ростом адсорбции поверхности ад-
орбционной пленки в порах силикагеля [11, 19].

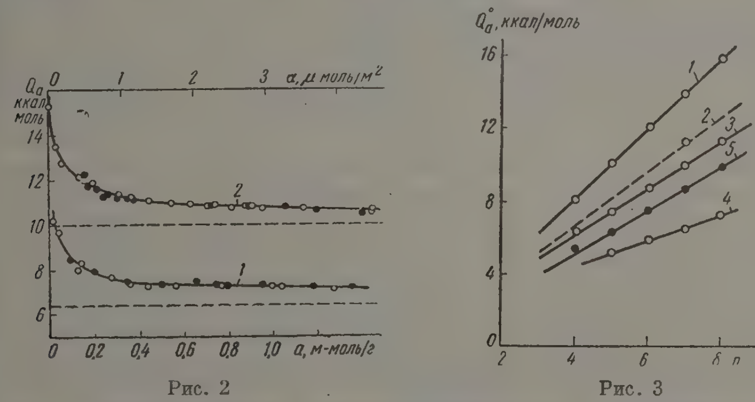


Рис. 2 Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции паров: *1* — *н*-пентана и *2* — *н*-октана на широкопористом силикагеле. Горизонтальные пунктирные линии — теплоты конденсации; черные точки — десорбция.

Рис. 3. Зависимость стандартных (при $\theta = 0,5$) дифференциальных теплот адсорбции *н*-алканов от числа углеродных атомов в их молекуле: *1* — на графитированной саже; *2* — на окиси магния; *3* — на широкопористом силикагеле; *4* — на воде (при $\theta = 0$) и *5* — соответствующая зависимость теплоты конденсации

З а в и с и м о с т ь т е п л о т ы а д с о р б ц и и *н*-а л к а н о в
а с и л и к а г е л е о т ч и с л а а т о м о в у г л е р о д а в и х
о л е к у л е. При адсорбции углеводородов на силикагеле между взаи-
одействующими центрами адсорбента и адсорбата проявляются, наряду
силами отталкивания и дисперсионного притяжения, также и индук-
ионные силы притяжения, вызываемые поляризацией молекул углеводо-
одов главным образом диполями гидроксилов поверхности силикагеля.
Проявление индукционных сил отличает адсорбцию *н*-алканов на силика-
елях от ранее рассмотренного случая их адсорбции на графите [1—6].
асчет энергии адсорбции углеводородов с учетом индукционных сил
ыл выполнен для адсорбции на окиси магния [7]. В случае силикагеля
ля проведения аналогичного расчета нужны детальные сведения о строе-
ии объема частиц его скелета и о дипольном моменте, количестве и рас-
оложении на их поверхности гидроксилов. Так как эти сведения еще
едостаточны [15], то произвести полный количественный расчет энергии
дсорбции углеводородов на силикагеле затруднительно.

В случае адсорбции на силикагеле к энергии дисперсионных и оттал-
ивательных сил также добавляется энергия индукционных взаимодей-
твий с электростатическим полем, создаваемым главным образом дипо-
ями гидроксилов. Константа индукционного взаимодействия и здесь

пропорциональна поляризуемости *н*-алкана, поэтому общая энергия а,
сорбции *н*-алканов на силикагеле должна быть также линейной функцие
числа атомов углерода в их молекуле.

Неоднородность поверхности силикагеля и взаимодействие пол
ризованных ею молекул алканов, а также наложение полимолек
лярной адсорбции, характерное для слабо адсорбирующихся вещест
и капиллярной конденсации приводят к сложной зависимости теплот
адсорбции от заполнения поверхности (рис. 2). Однако эти осложняющ
факторы, по-видимому, меньше сказываются в средней области заполн
ния, так как особенно неоднородные места здесь уже заполнены, а сил
взаимодействия между молекулами адсорбата на остальной части повер
ности еще не велики. Поэтому за стандартное состояние адсорбированно
вещества на поверхности силикагеля мы приняли здесь, как и в преды
щих работах [1—11], половину заполнения монослоя $\theta = 0,5$. Так ка
определение величины α_m для *н*-октана было связано с экстраполяцие
зависимости ω_0 от n, то соответствующая неточность вносится и в опред
ление $\theta = 0,5$. Однако из рис. 2 видно, что вблизи $\theta = 0$
дифференциальные теплоты адсорбции *н*-алканов изменяются вес
ма мало, так что погрешность оценки $\theta = 0,5$ заметной ошибк
в определение стандартных величин теплот адсорбции Q_a^0 не вносит.

Из рис. 3 видно, что стандартные дифференциальные теплоты адсор
ции Q_a^0 *н*-алканов на кремнеземе возрастают с ростом n линейно*.

На этом же рисунке приведена для сопоставления зависимость Q
от n, определенная калориметрически для адсорбции *н*-алканов на граф
тированной саже [4,5] и на окиси магния [7] (точка — изостерическа
теплота, взятая из работы [26]). На рис. 3 приведена также данная в ра
боте [27] зависимость дифференциальной теплоты адсорбции *н*-алкано
на воде при $\theta = 0$. Все эти свойства *н*-алканов хорошо выражаются адд
тивными функциями, т. е. увеличиваются с ростом n линейно в соотве
ствии с уравнениями:

адсорбция на графитированной саже

$$Q_a^0 = 0,7 + 1,9\,n \quad \textit{ккал/моль};$$

адсорбция на окиси магния

$$Q_a^0 = 0,6 + 1,5\,n \quad \textit{ккал/моль};$$

адсорбция на широкопористом силикагеле

$$Q_a^0 = 1,0 + 1,3\,n \quad \textit{ккал/моль};$$

теплота конденсации

$$L = 0,4 + 1,2\,n \ \textit{ккал/моль};$$

адсорбция на воде

$$Q_{a\to 0} = 1,7 + 0,7\,n \quad \textit{ккал/моль}.$$

Для адсорбции на широкопористом силикагеле с гидратированно
поверхностью инкременты стандартных теплот адсорбции составляю
$Q^0_{CH_3} = 1,8$ *ккал/моль* и $Q^0_{CH_2} = 1,3$ *ккал/моль*. По этим данным в дальне
шем можно рассчитать теплоты адсорбции на соответствующих адсорбе
тах для значительно большего числа *н*-алканов при условии плоской и
ориентации. В ряду адсорбентов графит — MgO — $SiO_2 \cdot nH_2O$ — H
энергия адсорбции уменьшается, в соответствии с этим изменяется и фо

* Таким образом, данные настоящей работы уточнили найденную нами зависимос
[10, 17], полученную лишь на основании данных для гексана и гептана [10] и изостер
ческой теплоты адсорбции бутана на шариках кварцевого стекла [25].

а изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции н-алканов на графитирован-ой саже с однородной поверхностью имеют выпуклую форму и хорошо писываются не только уравнением БЭТ, но и уравнением Лэнгмюра. Переход к адсорбции во втором слое проявляется здесь в виде резкого паде-ия кривой Q_a (θ) вблизи θ = 1 [4, 5]. При переходе к MgO и силикагелю истая теплота адсорбции резко уменьшается, и в соответствии с этим зменяется форма изотерм адсорбции: на силикагеле они имеют неболь-ую выпуклость лишь в начальной части (высокие начальные теплоты дсорбции, см. рис. 2), а далее поднимаются весьма медленно. В этом лучае, вероятно, все большее значение приобретает взаимное притяже-ие молекул углеводородов в адсорбционном слое, а также адсорбция во тором слое, налагающаяся на адсорбцию в первом слое, когда часть по-ерхности остается еще свободной, что приводит к сглаживанию кривой Q_a (θ) при θ ≈1. Наклон линии Q_a (n) для силикагеля весьма близок к аклону линии L (n), чем и вызывается падение величины $(Q_a^0 - L)/L$ с остом n в этом случае, приводящее к отмеченному выше ухудшению вы-олнимости уравнения БЭТ с ростом n.

Выводы

В калориметре с постоянным теплообменом при помощи адсорб-ионной установки с жидкостной микробюреткой измерены изотермы ад-орбции и дифференциальные теплоты адсорбции паров н-пентана и н-ок-ана на широкопористом силикагеле.

2. Сопоставлены линейные зависимости стандартных дифференциаль-ых теплот адсорбции н-алканов от числа атомов углерода в их молекуле ля адсорбции на графитированной саже, окиси магния, силикагеле и оде. Для этого ряда адсорбентов стандартные теплоты адсорбции н-геп-ана, в частности, составляют: на графите 14,0, на окиси магния 11,2, на иликагеле 10,1 *ккал/моль*.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила
17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Ж. физ. химии, 30, 2106, 1956.
2. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Г. И. Березин и И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1304, 1956.
3. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 112, 673, 1956.
4. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. 1021, 1957.
5. A. V. Kiselev, Proc. of the Second International Congress on Surface Activity, vol. II, 168, Butterworth — London, 1957.
6. Н. Н. Авгуль, А. А. Исирикян, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Д. Пошкус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1314, 1957.
7. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Ж. физ. химии, 32, 2824, 1958.
8. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 5, 1959.
9. Н. Н. Авгуль, Сборник «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 34.
10. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2127, 1957.
11. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 679, 1958.
12. А. В. Киселев, Вестн. АН СССР, № 10, 43, 1957.
13. П. Д. Белякова, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 119, 298, 1958.
14. А. В. Киселев, Сборник «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 99, 199.
15. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957.
16. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 110, 1009, 1956.
17. А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
18. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 115, 343, 1957.
19. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 119, 731, 1958.
20. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев, И. А. Лыгина, Г. Г. Муттик, Ж. физ. химии, 31, 1111, 1957.

21. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 31, 250, 1957.
22. А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Изв. АН СССР, ОХН., 520, 1958.
23. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 20, 338, 1958.
24. А. В. Киселев, Н. В. Ковалева, В. А. Синицын, Е. В. Хр[…]пова, Коллоидн. ж., 20, 444, 1958.
25. R. T. Davies, J. W. De-Witt, J. Amer. Chem. Soc., 70, 1135, 1948.
26. G. D. L. Schreiner, C. Kemball, Trans. Faraday Soc., 49, 292, 195[…]
27. D. C. Jones, R. M. Ottewill, J. Chem. Soc. 4076, 1955.

THE HEAT OF ADSORPTION OF NORMAL ALKANES ON SILICA GELS

A. A. Isirikyan, A. V. Kiselev and *B. A. Frolov* (*Moscow*)

Summary

The isotherms and differential heats of adsorption of *n*-pentane and *n*-octane o[…] silica gel of wide pores have been determined with the aid of a calorimeter with consta[…] heat exchange. The standard values for the differential heats of adsorption of *n*-alkan[…] increase linearly with the number of carbon atoms in the molecule. The standard pu[…] heat of adsorption of *n*-alkanes on silica gel changes little on passing over from *n*-penta[…] to *n*-octane, constituting only 1.0—1.3 *kcal/mole*. Hence the BET equation ceases t[…] hold on transition from lower to higher alkanes. On passing from adsorption on graphi[…] to adsorption on water the heat of adsorption falls by about twice. In particular, the sta[…]dard heats of adsorption of *n*-heptane are (in *kcal/mole*) on graphite 14.0, on magnesiu[…] oxide 11.2, on silica gel 10.0, the heat of condensation being 8.75.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ СПЛАВОВ Cd—Sb

В. А. Юрков и В. В. Некрасов

При исследовании электрохимических свойств металлических спла-
ов особый интерес представляет выяснение зависимости электродного
отенциала сплава от его состава. Наиболее подробно в этом отношении
сследованы потенциалы сплавов, представляющие собой твердые раство-
ы компонентов [1, 2]. Не меньший интерес представляет изучение систем
химическими соединениями типа ZnSb, Mg_3Sb_2 и другие, обладающие хо-
ошо выраженными полупроводниковыми свойствами [3, 4].

Одной из таких систем является система Cd — Sb, в которой термиче-
ким анализом установлено существование двух соединений: Cd_3Sb_2 и
dSb [5]. Соединение Cd_3Sb_2 при понижении температуры распадается,
, по-видимому, не полностью, так как на кривой термо-э. д. с.— состав
меется в области соответствующей концентрации сурьмы ярко выражен-
ый максимум [6]. Соединение CdSb устойчиво до температуры плавления.
о данным работы [7], соединение CdSb обладает полупроводниковыми
ойствами и может быть использовано как материал для выпрямителей
усилителей.

В электрохимическом отношении система Cd — Sb, насколько нам из-
стно, исследована недостаточно Представляется поэтому желательным
льнейшее накопление экспериментальных данных об электрохимических
ойствах сурьмы, кадмия и их сплавов. Важнейшей электрохимической
рактеристикой сплава является значение его электродного потенциала
зависимость последнего от состава. Ниже излагаются результаты изме-
ений электродного потенциала сплавов Cd — Sb в некоторых электро-
итах.

Экспериментальная часть

При выяснении структуры кривой потенциал сплава — состав сплава сущест-
нное значение имеет методика измерения электродного потенциала. Необходимо
возможности исключить или в значительной мере ослабить влияние поляризаци-
ных процессов и «выщелачивание» наиболее растворимого компонента. В данной
боте для измерений электродного потенциала сплавов использовался баллистиче-
кий гальванометр [8] марки ГЗБ-47 с периодом колебаний 26 сек. и чувствитель-
стью 46 *мм*/μC. В качестве конденсатора был взят эталонный магазин емкостей
Е-4. Измерения электродного потенциала сплавов проводились относительно нор-
льного каломельного электрода.

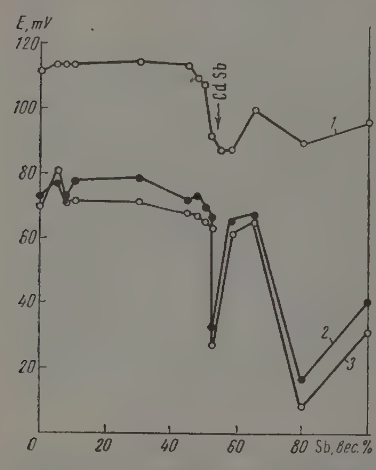
Образцы сплавов для данных исследований готовились по методике, описанной
[9], и представляли собой цилиндрики высотой 15—20 *мм* при диаметре 8—10 *мм*.
осле приготовления образцы специальному отжигу не подвергались. Всего было
риготовлено 12 сплавов следующего состава: 5,7; 6; 10; 30; 45; 48; 50; 52; 58; 65;
% Sb; наибольшее число сплавов имело состав, близкий к составу, соответствующему
единению CdSb.

Измерение потенциала проводилось следующим образом. Испытуемый образец,
предварительно механически зачищенной торцевой поверхностью, укреплялся в
ециальной зажим, после чего приводился в соприкосновение с электролитом. Полу-
вшийся гальванический элемент образец — электролит — н. к. э. подключался
короткое время (5—6 сек.) к конденсатору, который вслед за этим разряжался через
льванометр. Отброс последнего позволял определить э. д. с. испытуемого элемента.
ля определения цены деления шкалы гальванометра использовался потенциометр
ПТВ-1.

Предварительные опыты показали, что начальные значения потенц ала всех образцов были несколько выше последующих, но через 10—15 ми последний принимал практически постоянное значение. За этот промеж ток времени потенциал исследуемых образцов уменьшался в средн на 10—15% от первоначального значения. Установившийся потенциал о разца принимался за его искомое значение.

В качестве электролитов использовались 1 *N* водные растворы H_2S HCl и NaOH. Растворы готовились на дважды дестиллированной вод

Результаты измерений электродного потенциала сплавов Cd — приведены на рисунке в виде кривых потенциал — состав. Анализ кривы показывает, что потенциал сплав при добавлении сурьмы становит все более положительным; абсолютн значение потенциала сплавов в ра творе щелочи выше, чем в раство кислот HCl и H_2SO_4. Вместе с тем и менения электродного потенциала изменением состава сплавов выражен менее резко, чем для кислотных эле тролитов.



Зависимость электродного потенциала сплавов Cb — Sb от состава: *1*—NaOH, *2*—HCl; *3*— H_2SO_4

В области малых концентраци сурьмы (до 10% Sb) на кривых *2* и имеется небольшой максимум, соотве ствующий сплаву с 5% Sb, так что п тенциал сплава оказывается бол электроотрицательным, чем потенциа чистого кадмия. Это обстоятельст представляется интересным в том о ношении, что обычно добавки электр положительного компонента умен шают потенциал сплава [1]. Умен шение потенциала сплавов в област 7,5% Sb связано, возможно, с обр зованием эвтектической структур

Резкий минимум на кривой, лежащей в области 52% Sb, является, н сомненно, следствием образования химического соединения CdSb. Пр этом потенциал соединения оказывается более электроположительны чем потенциал обоих компонентов. Это обстоятельство связано, возмож но, с резким сокращением числа свободных электронов, что соответству данным работы [7], согласно которым электропроводность CdSb зн чительно меньше электропроводности сурьмы и кадмия. Отметим, что о разование соединения CdSb в тройных системах также приводит к резк му изменению потенциала сплавов [10].

Второй достаточно глубокий минимум потенциала наблюдается н всех трех кривых для сплава, содержащего 80% Sb. Сравнение кривы рисунка с диаграммой плавкости системы не позволяет без дополнител ных исследований высказать достаточно обоснованное предположен о природе данного минимума.

Авторы признательны М. А. Поповой за большую помощь в экспери менте.

Выводы

1. Исследовалась зависимость электродного потенциала сплаво Cd — Sb от состава сплава в водных растворах H_2SO_4, HCl, NaOH.

2. Зависимость потенциала от состава изображается кривыми, имею щими три резко выраженных минимума. Сопоставление кривых с диаграм мой плавкости позволяет думать, что минимум при содержании сурьм

7,5% обусловлен эвтектическим строением сплава; минимум при 52% b связан с образованием соединения CdSb. Природа минимума при 80% b остается невыясненной.

Архангельский лесотехнический институт

Поступила 17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
2. В. О. Крениг, Коррозия металлов, М.— Л., 1938.
3. А. Ф. Иоффе, Полупроводники в современной физике, М.— Л., 1954.
4. Б. И. Болтакс, В. П. Жузе, Ж. техн. физики, 18, 1459, 1948.
5. Н. С. Курнаков, Сборник избранных работ, ГОНТИ, 1939.
6. В. А. Юрков, Н. Е. Алексеева, Ж. техн. физики, 26, 911, 1956.
7. И. М. Пилат, Ж. техн. физики, 27, 119, 1957.
8. А. Я. Шаталов, Ж. физ. химии, 15, 401, 1941.
9. Б. А. Юрков, Докл. АН СССР, 91, 891, 1953.
10. В. А. Юрков, М. А. Криштал, Ж.физ. химии, 29, 778, 1955.

THE ELECTRODIC POTENTIAL OF ALLOYS

V. A. Yurkov, V. V. Nekrasov (Arkhangelsk)

Summary

The dependence of the electrodic potential of Cd — Sb alloys upon the alloy composition has been investigated. There are three minima on the potential-composition curve; two of them correspond to the eutectic composition and the chemical compound Cd —Sb, the nature of the third minimum remains unclear.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГИДРОПЕРЕКИСИ ДЕЦИЛА СО СТЕАРАТОМ МАРГАНЦА В *н*-ДЕКАНЕ

Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин и Н. М. Эмануэль

В ряде работ по кинетике окисления углеводородов, катализирова ного солями марганца и кобальта, наблюдалось, что катализатор в начал ной фазе процесса переходит в состояние повышенной валентности. Пр вращения такого рода наблюдались при окислении триметилэтилен [1], циклогексана [2], *н*-декана [3] и ряда других парафинов [4]. Одна до настоящего времени остается неясным, в результате какого процес происходит изменение валентности катализатора и какую роль игра этот процесс в механизме каталитического действия солей марганца и к бальта. Так, Вибо и Стронг [4] считают, что окисление катализатора ид по реакции

$$Co^{2+} + ROOH \rightarrow Co^{3+} + RO^{\cdot} + OH^{-}.$$

Ломбар и Роммер [5] считают, что стеарат кобальта присутству в углеводороде в виде комплексного соединения $CoX_4(C_{17}H_{35}COO)_2$, г X — какой-либо адденд, и при реакции с гидроперекисью образует двуядерный комплекс по схеме

$$2\,[CoX_4(C_{17}H_{35}COO)_2] + 2ROOH \rightarrow$$

$$\rightarrow \begin{array}{ccccccccc} C_{17}H_{35}COO & & X & OH & X & & COOC_{17}H_{35} \\ & \diagdown & | \; \diagup & & \diagdown \; | & \diagup & \\ & & Co & & Co & & \\ & \diagup & | \; \diagdown & & \diagup \; | & \diagdown & \\ C_{17}H_{35}COO & & X & OH & X & & COOC_{17}H_{35} \end{array} + 2RO^{\cdot}$$

Е. Т. Денисов и Н. М. Эмануэль [6] предполагают, что, по крайн мере, в самом начале процесса образование трехвалентного кобаль связано с реакцией комплекса, образованного стеаратом кобальта и м лекулой кислорода с углеводородом

$$Co\,(C_{17}H_{35}COO)_2 \cdot O_2 + RH \rightarrow Co\,(C_{17}H_{35}COO)_2\,O_2H + R^{\cdot}$$

или

$$Co\,(C_{17}H_{35}COO)_2\,OH + RO^{\cdot}.$$

Б. В. Ерофеев и Л. И. Чирко [7] считают, что в начальной стади процесса соль металла MeX реагирует с углеводородом RH

$$MeX + RH \rightarrow Me + R^{\cdot} + HX,$$

а Me окисляется кислородом до соответствующего окисла.

Последние два механизма являются чисто гипотетическими. Перв два основываются на аналогии с известными реакциями ионов Fe с перекисью водорода

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + {}^{\cdot}OH + OH^{-}.$$

и другими перекисными соединениями в водном растворе. Для некотор из этих реакций в настоящее время измерены константы скорости и с

еделения энергии активации и предэкспоненциальные множители [8]:

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \quad k = 4{,}45 \cdot 10^8 \cdot e^{-9400/RT} \text{ л/моль сек} \quad [8]$$

$$Fe^{2+} + C_6H_5C(CH_3)_2OOH \quad k = 3{,}9 \cdot 10^9 e^{-11\,000/RT} \text{ л/моль сек} \quad [9]$$

ли

$$k = 1.07 \cdot 10^{10} \cdot e^{-12\,000/RT} \text{ л/моль сек} \quad [10]$$

$$Fe^{2+} + S_2O_8^{2-} \quad k = 1{,}0 \cdot 10^{11} e^{-12100/RT} \text{ л/моль сек.} \quad [11]$$

Ясно, однако, что окисление гидроперекисями солей переходных метал-ов в углеводородной среде должно отличаться по своему характеру от еакции в водных растворах в первую очередь из-за отсутствия в этой истеме ионов металлов.

Для установления механизма каталитического действия солей пере-одных металлов при окислении углеводородов и, в частности, выяснения озможной роли реакции гидроперекисей с исходной солью металла в об-азовании промежуточной формы катализатора представляло интерес зучить кинетику этой реакции. С этой целью нами была поставлена ра-ота по изучению кинетики взаимодействия гидроперекиси децила со сте-ратом двухвалентного марганца.

Экспериментальная часть

М е т о д и к а. Поскольку в дальнейшем предполагалось использовать полу-енные результаты для выяснения роли реакции $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ с гидроперекисями начальной макроскопической стадии превращений катализатора в ходе окисления декана, мы проводили реакцию в среде окисленного декана. С этой целью н-декан кислялся без катализатора и затем встряхиванием с Na_2CO_3 освобождался от кислот, оторые могли привести к осаждению марганца в виде не растворимых в углеводо-оде солей низкомолекулярных кислот. Затем раствор декана отмывался водой и ушился над безводным хлористым кальцием.

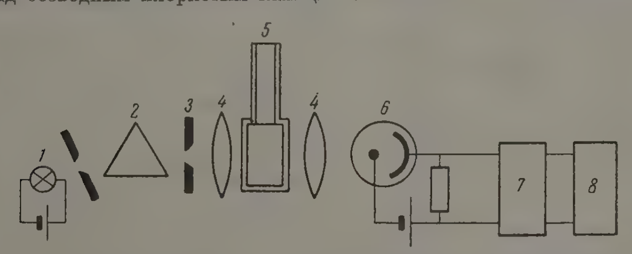


Рис. 1. Схема установки для измерения оптической плотности по ходу реакции: *1* — источник света (лампа накаливания); *2* — кварцевая призма; *3* — щель; *4* — линзы; *5* — кювета с термостатирующей рубашкой; *6* — фотоэлемент; *7* — усилитель постоянного тока; *8* — зеркальный гальванометр

Раствор стеарата марганца готовился сразу на несколько опытов смешиванием авески стеарата с н-деканом. Полученная суспензия перед началом опыта нагрева-ась в атмосфере азота, очищенного от следов кислорода, до полного растворения стеа-ата, и из теплого раствора отбирался определенный объем, который использовался ля проведения реакции.

Вначале опыты проводились в окислительной ячейке. В ячейку, помещенную термостат, заливался раствор гидроперекиси, затем ячейка продувалась азотом, свобожденным от следов кислорода, и в нее через устройство для отбора проб при-ивался теплый раствор стеарата марганца. В пробах, отбираемых по ходу, прово-илось определение оптической плотности при длине волны 4000 Å на спектрофото-етре СФ-4. В некоторых опытах проводился йодометрический анализ проб.

Уже в первых опытах по изучению кинетики процесса было установлено, что еакция идет крайне быстро. Поэтому в дальнейшем для изучения кинетики реакции

была сконструирована специальная установка, позволявшая определять оптическ плотность по ходу реакции непосредственно в реакционном сосуде.

С этой целью реакционный сосуд был выполнен в виде кюветы с плоскопаралле ными стенками и термостатирующей рубашкой, в которую подавались либо вода,л солевой раствор (для опытов при 104° С). Кювета заполнялась раствором стеар марганца в *н*-декане, затем раствор через введенный к кювету капилляр продува азотом, и кювета помещалась в монохроматор.

В качестве монохроматора и приемника света служили монохроматор и при ная часть спектрофотометра СФ-4. Схема установки приведена на рис. 1. Отли от СФ-4 состояло в том, что ток с выхода усилителя СФ-4 подавался не на балансв схему СФ-4, а на зеркальный гальванометр. Отклонение зайчика регистрировал на фотобумаге, помещенной на вращающемся барабане. Наличие пропорциона ности между отклонением зайчика и оптической плотностью проверялось путем из нения ширины щели монохроматора СФ-4. Для определения масштаба отклоне было проведено одновременное измерение оптической плотности и отклонения з чика гальванометра с одним и тем же раствором.

На рис. 2 представлены кинетические кривые взаимодействия гид перекиси децила в *н*-декане со стеаратом марганца при одной концент ции гидроперекиси и различных концентрациях стеарата марганца. опыты проведены с недостатком гид перекиси, чтобы свести к минимуму дуцированный распад гидроперек Из приведенных кинетических крив видно, что реакция является сложн На это указывает наличие на начальн участке кривой небольшого подъема.

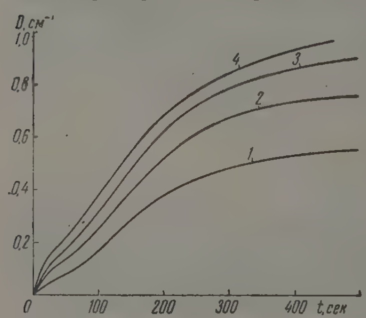


Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности *D* (накопления окрашенной формы стеарата марганца) при реакции $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ с гидроперекисью децила в среде окисленного декана при 85° С. Концентрация гидроперекиси 0,00075 *M*. Концентрация $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$: *1* — 0,00344; *2* — 0,00486; *3*—0,00608 и *4*—0,00730 *M*

На это же указывает различие пр дельных концентраций продукта ре ции. Если бы единственным процесс идущим в системе, было окисление с арата марганца гидроперекисью, то п недостатке гидроперекиси во всех сл чаях в конце реакции мы получили одинаковое количество окрашенн окисленной формы стеарата марган Ясно, что наряду с окислением име место распад гидроперекиси—тем бол ший, чем меньше избыток стеарата ма ганца.

Если воспользоваться величин коэффициента поглощения, получе ного для промежуточной формы стеарата марганца в реакции окислен кумола и тетралина (780 *л/моль см* [12]),то можно оценить концентрац окрашенной формы и тем самым найти степень превращения двух лентного стеарата в трехвалентный. Она оказывается равной для про денных четырех опытов соответственно при соотношении стеарата марга ца: гидроперекись 4,6—48% при соотношении 6,5—65%, при соотношен 8,1—77%, при соотношении 9,7—82%. Кривые, полученные при разн концентрациях стеарата марганца, позволяют оценить порядок реакц по стеарату.

Так же, как и в нашей предыдущей работе [12] вместо сопоставления с ростей реакции мы будем сопоставлять отношение β/α коэффициентов тра формации по оси времени и оси оптической плотности, так как это от шение пропорционально скорости.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе приведена зависимость от начальной концентрации стеарата марганца. Тангенс угла наклона лученной прямой равен 0,965, т. е. реакция имеет практически перв порядок по стеарату марганца.

На рис. 4 приведена серия кинетических кривых, полученных при 85° постоянной начальной концентрации стеарата марганца и различных

[нача]льных концентрациях гидроперекиси. Максимальное достигнутое пре[в]ращение составляет при соотношении стеарат марганца : гидроперекись [6,4]7—80%, при соотношении 4,83—56%, при соотношении 3,23—48%. [О]пять-таки с уменьшением соотноше[н]ия стеарат марганца : гидроперекись [п]адает доля перекиси, участвующей в [о]кислении марганца, по-видимому, за [сч]ет усиления индуцированного рас[па]да.

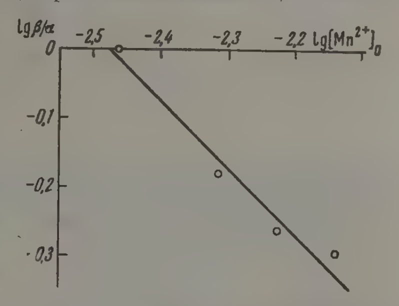


Рис. 3. Зависимость отношения коэффициентов трансформации β/α кинетических кривых рис. 2 от начальной концентрации $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ в логарифмических координатах

[ ]Как видно из рис. 5, наклон прямой [л]инии, описывающей зависимость [lg] (β/α) от lg $[ROOH]_0$, близок к едини[це] (0,945), что указывает на первый по[ря]док реакции по концентрации гидро[пе]рекиси.

[ ]На рис. 6 приведена серия кине[ти]ческих кривых, полученных при по[ст]оянных начальных концентрациях [ги]дроперекиси и стеарата и различных [те]мпературах.

[ ]Как видно, с ростом температуры возрастает не только скорость, но [и] глубина реакции окисления. Иными словами, при прочих равных усло[в]иях доля индуцированного распада перекиси тем ниже, чем выше темпе[р]атура реакции. В этом случае соотношение скоростей реакции образо[в]ания высшей валентной формы стеарата марганца при разных темпера[т]урах не равно отношению констант скоростей реакции. Действительно,

$$w = k\,[\mathrm{Mn\,St_2}]\,[\mathrm{ROOH}].$$

[ ]Если мы сравниваем две точки, отвечающие одной и той же концентра[ц]ии $MnSt_2$, то в этих точках различна концентрация перекиси. При этом

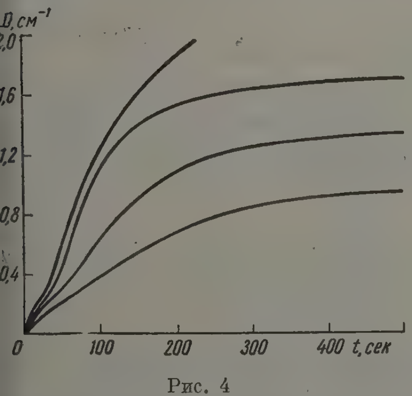


Рис. 4

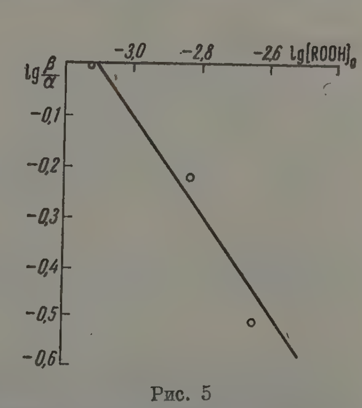


Рис. 5

[Р]ис. 4. Кинетические кривые накопления окрашенной формы стеарата марганца в ре[ак]ции $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ с гидроперекисью децила в среде окисленного декана при 85° С. [К]онцентрация $Mn(C_{17}H_{35}COO)_2$ 0,0073 *М*. Концентрация гидроперекиси: *1* — 0,00075; *2* — 0,00151; *3* — 0,00226 и *4* — 0,00302 *М*

[Р]ис. 5. Зависимость отношения коэффициентов трансформации β/α кинетических [к]ривых рис. 4 от начальной концентрации гидроперекиси ROOH в логарифмических координатах

[к]онцентрация перекиси будет больше при большей температуре, так как [пр]и этом меньше доля индуцированного распада. Поэтому, если мы сопо[ст]авляем на кинетических кривых, отвечающих двум различным темпера-

турам, две точки, в которых концентрация $MnSt_2$ и, следовательно, вы шей валентной формы катализатора одни и те же, то

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{k_2}{k_1}\frac{[ROOH]_2}{[ROOH]_1},$$

и если $T_2 > T_1$, то $[ROOH]_2 > [ROOH]_1$ и, следовательно,

$$\frac{w_2}{w_1} > \frac{k_2}{k_1}.$$

Это видно и из более детального кинетического рассмотрения, для к торого, однако, нужно сделать какое-либо допущение о кинетике инду рованного распада перекисей. Проведем такое рассмотрение в предпо жении, что перекиси распадаются мономолекулярно (это рассмотрен проводится с иллюстративными целями и, конечно, не претендует на ко

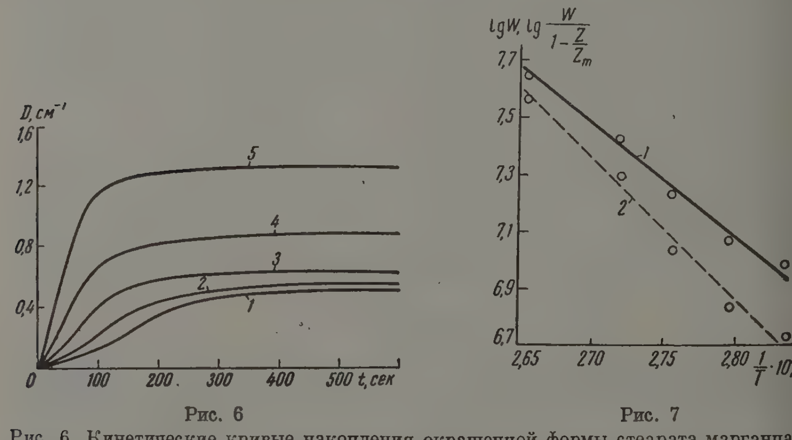


Рис. 6 Рис. 7

Рис. 6. Кинетические кривые накопления окрашенной формы стеарата марганца п реакции гидроперекиси децила (0,00156 *M*) со стеаратом марганца (0,00486 *M*) п температурах: *1* — 80; *2* — 85; *3* — 90; *4* — 95; *5* — 104° C

Рис. 7. Зависимость *2* — скорости w реакции стеарата марганца с гидроперекисью цила и *1* — отношения $w/\left(1 - \frac{z}{z_m}\right)$ (z и z_m — соответственно текущая и максимальн концентрации окрашенной формы стеарата марганца) от температуры. Значения взяты с кривых рис. 6 для значения $z = 0{,}00031$ *M*

чественное описание кинетических кривых). Обозначим через x, y, z с ответственно концентрации $MnSt_2$, ROOH и окрашенного продукта р акции. Тогда

$$\frac{dz}{dt} = 2kxy; \quad -\frac{dy}{dt} = kxy + k'y$$

(коэффициент 2 в первом уравнении отражает тот факт, что одна молек ла ROOH окисляет два атома Mn).

Деля одно уравнение на другое и интегрируя полученное диффере циальное уравнение, находим

$$y = y_0 - \frac{1}{2}z + \frac{k'}{2k}\ln\frac{x_0 - z}{x_0}.$$

Поскольку мы рассматриваем случай, когда в системе имеется зн чительный избыток $MnSt_2$ над ROOH, то отношение z/x_0 всегда зн чительно меньше единицы и приближенно

$$y = y_0 - \frac{1}{2}z + \frac{k'}{2k}\frac{z}{x_0} = y_0 - \frac{1}{2}z\left(1 + \frac{k'}{kx_0}\right).$$

Так как компонентом, находящимся в недостатке, является перекись, о в конце реакции, когда достигается предельная концентрация $z = z_m$, $= 0$. Отсюда

$$y_0 - \frac{1}{2} z_m \left(1 + \frac{k'}{kx_0}\right) = 0$$

, следовательно,

$$y = y_0 \left(1 - \frac{z}{z_m}\right).$$

Таким образом для кинетики накопления z мы окончательно полу- аем уравнение

$$w = \frac{dz}{dt} = 2ky_0 (x_0 - z) \left(1 - \frac{z}{z_m}\right).$$

Поэтому, если мы сопоставим скорости при разных температурах одной и той же глубине превращения Mn^{2+}, то получим

$$\frac{w_2}{w_1} = \frac{k_2}{k_1} \frac{1 - \frac{z}{z_{m_2}}}{1 - \frac{z}{z_{m_1}}}. \qquad (1)$$

Если, как это имеет место в рассматриваемом нами случае, z_m растет ростом температуры, то при $T_2 > T_1$, $1 - \frac{z}{z_{m_2}} > 1 - \frac{z}{z_{m_1}}$ и поэтому

$$\frac{w_2}{w_1} > \frac{k_2}{k_1}.$$

Поэтому, если бы индуцированный распад был бы реакцией первого по- рядка по гидроперекиси, то для определения энергии активации основной реакции марганца с гидроперекисью нужно определить температурную зависимость отношения

$$\frac{w}{1 - \frac{z}{z_m}}.$$

Поскольку мы не знаем истинного закона индуцированного распада перекисей, то мы можем надежно лишь определить верхнюю границу энергии активации. Однако в качестве первого приближения для опреде- ления значения энергии активации можно воспользоваться соотноше- нием (1).

На рис. 7 отложена в аррениусовских координатах зависимость отно- шения $w/(1 - \frac{z}{z_m})$ от температуры. Из наклона полученной прямой линии находим, что энергия активации реакции стеарата марганца с гидропере- кисью равна 18 *ккал*.

Для сравнения на том же рисунке пунктиром проведена зависимость от температуры. Из наклона этой прямой находим верхнюю границу для энергии активации реакции стеарата марганца с гидроперекисью, которая составляет 22,5 *ккал*.

Полученная величина энергии активации 18 *ккал* значительно больше, чем соответствующая величина для реакции ионов Fe^{2+} с перекисными со- единениями в водном растворе.

В том же приближении, в котором мы определили энергию активации реакции, можно оценить порядок величины константы скорости реакции гидроперекиси децила со стеаратом

$$k = \frac{w}{2y_0 (x_0 - z)\left(1 - \frac{z}{z_m}\right)}.$$

Например, при 90° и концентрации окрашенного продукта реакц 0,31 *ммоль/л* получаем $k = 4{,}1$ *л/моль сек.* Это дает для константы скор сти выражение

$$k = 2{,}8 \cdot 10^{11} e^{-18000/RT} \text{ л/моль сек.}$$

Полученную величину предэкспоненциального множителя, конечн следует рассматривать лишь как оценочную в силу сделанного нами доп щения о мономолекулярном механизме распада. Но во всяком случае мо но утверждать, что значение предэкспоненциального множителя близ к нормальному для бимолекулярных реакций.

Скорость реакции стеарата марганца с гидроперекисью децила в *н*-д кане значительно меньше, чем скорость аналогичных процессов в водн растворе с участием ионов, например Fe^{2+} с гидроперекисью кумо. или H_2O_2. Так, если рассчитать по приведенным в начале статьи темпер турным зависимостям абсолютные значения констант скоростей реакц Fe^{2+} с H_2O_2 и гидроперекисью кумола, то получим при 90° соответствен. величины 980 и 910 *л/моль сек.*

Выводы

1. Реакция стеарата марганца с гидроперекисью децила в *н*-дека является сложной реакцией, в которой на кинетику накопления окисле ной формы стеарата марганца накладывается индуцированный расп гидроперекиси. Доля индуцированного распада тем выше, чем ни температура реакции.

2. Реакция накопления окисленной формы стеарата марганца перв го порядка по начальным концентрациям стеарата марганца и гидропер киси. Ее константа скорости может быть записана в виде

$$k = 2{,}8 \cdot 10^{11} e^{-18000/RT} \text{ л/моль сек.}$$

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. C. E. H. Bawn, A. A. Penninqton, C. E. H. Tipper, Disc. Farad Soc. 10, 282, 1951.
2. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 2327, 1956.
3. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 2 710, 1955.
4. P. J. Wibaut, A. Strong, Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 54B, 1 229, 1951.
5. P. Lombard, L. Rommert, Bull. Soc. chim., № 1, 36, 1956.
6. Е. Т. Денисов, Н. М. Эмануэль, Ж. физ. химии, 30, 2499, 1956.
7. Б. В. Ерофеев, А. И. Чирко, Уч. зап. Белорусск. ун-та, сер. хи вып. 29, 3, 1956.
8. W. G. Barb, J. H. Baxendate, P. George, K. R. Hargrav Trans. Faraday Soc., 47, 462, 1951.
9. J. W. L. Fordham, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 72, 44 1950.
10. J. W. L. Fordham, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1634, 19
11. J. W. L. Fordham, H. L. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 73, 48 1951.
12. Д. Г. Кнорре, З. К. Майзус, М. И. Маркин, Н. М. Эмануэл Ж. физ. химии, 33, 213, 1959.

KINETICS OF THE INTERACTION OF DECYL HYDROPEROXIDE WITH MANGANOUS STEARATE IN *n*-DECANE

D. G. Knorre, Z. K. Maizus, M. I. Markin and N. M. Emanuel *(Mosc*

Summary

The reaction of manganous stearate with decyl hydroperoxide in *n*-decane is a co plex reaction in which the induced decomposition of hydroperoxide is superimposed on kinetics of accumulation of the oxidized form of manganese stearate.

The share of the induced decomposition is the greater the lower the reaction tempe ture. The accumulation of the oxidized form of manganese stearate is of the first or with respect to the initial manganese stearate and peroxide concentrations. The rate c stant of the reaction may be written as

$$k = 2.8 \cdot 10^{11} e^{-18000/RT}$$

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

ЭФФЕКТ СЦИЛЛАРДА — ЧАЛМЕРСА В ХРОМАТАХ И БИХРОМАТАХ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИХ γ-КВАНТАМИ

Д. К. Попов

Химические эффекты реакции (n, γ) в оксианионных соединениях, в частности в хроматах и бихроматах, исследовались в ряде работ [1—3]. Авторы определяли величину удерживания, т. е. долю радиоактивных атомов, стабилизировавшихся в форме исходного соединения, в зависимости от pH и концентрации облучавшихся растворов или растворов облученных кристаллических образцов, дозы нейтронного и γ-излучения, присутствия добавок, времени, прошедшего после облучения, времени разделения химических форм и других факторов. Было установлено практически полное отсутствие обмена между ионами Cr^{3+} и ионами CrO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$. Удерживание сложным образом менялось с изменением pH облучавшихся растворов, температуры, при которой облучались кристаллы, и других факторов, но никогда не равнялось нулю или 100%. Наличие зависимости удержания от pH растворов привело авторов к мысли о существовании, в соответствии с теорией Либби [4], промежуточных радикалов типа CrO_3, CrO_3^{2-}, CrO_2^{2+}, CrO^{4+}, Cr^{6+}, реакции которых с растворителем ответственны за удерживание. К сожалению, малая удельная активность препаратов хрома, получающихся по реакции Cr^{50} (γ, n) Cr^{49}, делает невозможным полное сравнение химических эффектов этой реакции с химическими эффектами реакции Cr^{50} (n, γ) Cr^{51}, ограничивая область исследования весьма концентрированными растворами.

В этих условиях мы вынуждены были ограничиться изучением явления удерживания в зависимости от промежутка времени между растворением облученных препаратов и времени выделения радиоактивного хрома с неизотопным носителем и выяснением возможности обогащения радиохрома, образующегося по реакции (γ, n) из оксианионных соединений этого элемента.

Экспериментальная часть

Облучение препаратов. Продажные препараты марки «ч.д.а.» без дополнительной очистки облучались на бетатроне Института металлургии АН СССР с максимальной энергией γ-квантов, равной 20 MeV. Безводные препараты хромата и бихромата натрия получались высушиванием продажных препаратов в сушильном шкафу при 300° С. Для облучения препараты, весом 25 *г*, помещались в стеклянный цилиндр диаметром 3 *см* и длиной 10 *см*, который закреплялся на расстоянии 1 *м* от антикатода по оси пучка тормозного излучения. Для одного облучения брались четыре различных 25-*г* препарата, которые отделялись друг от друга прокладками из фильтровальной бумаги и ваты. Поток тормозного излучения уменьшался указанным слоем солей на 10—14%. Продолжительность облучения равнялась 40 мин., т. е. примерно одному периоду полураспада Cr^{49}, образующегося по реакции: Cr^{50} (γ, n) Cr^{49} [5, 6].

Обогащение препаратов. Облученные препараты растворялись в 250 *мл* горячей воды, содержащей 20 *мг* железа, которое сразу после растворения солей осаждалось аммиаком в виде гидрата окиси. Аммиак добавлялся и к растворам хроматов калия и натрия, хотя осадок выделялся в них и без добавления аммиака. Это делалось для предотвращения выпадения хромата железа (по аналогии с хроматом хрома [1]), которое может наблюдаться, по-видимому, в слабощелочных растворах и снижать фактор обогащения, определяемый по формуле:

$$F = (100 - R)\,\frac{M}{m}, \qquad (1)$$

где M — количество хрома в исходном препарате, m — количество хрома, выделенного на гидроокиси железа, R — удерживание Cr^{49} в исходном соединении (в процентах). Для всех препаратов фактор обогащения оказался больше 10^4.

Примененный нами метод выделения Cr^{49} на осадках гидрата окиси железа позволяет получить Cr^{49} без носителя двумя методами. Первый из них заключается в переосаждении гидрата окиси железа аммиаком в присутствии перекиси водорода. Второй заключается в экстрагировании железа диэтиловым эфиром из 6 N по соляной кислоте раствора. Результаты, полученные этими методами, приведены в табл. 1. (Приведены средние значения из трех независимых опытов).

Таблица 1

Метод отделения неизотопного носителя (Fe)	Доля Cr^{49}, оставшегося в растворе без носителя, %
Осаждение $Fe(OH)_3$ в присутствии H_2O_2	100
Экстрагирование Fe^{3+} эфиром из 6 N HCl	40

Измерение активности препаратов. Измерение активности препаратов начиналось через 1—2 периода полураспада Cr^{49} после конца облучения и производилось цилиндрическим β-счетчиком. Кривая распада Cr^{49}, выделенного из 100 *г* хромата аммония, приведена на рис. 1.

При измерении исходных и обедненных (т. е. таких, из которых выделен Cr^{49}) препаратов для получения достаточной активности приходилось пользоваться 5-*г* навесками солей, которые помещались в специальные кассеты длиной 6 *см* и шириной 1,5 *см*. Для определения удерживания необходимо сравнить активность исходных и обедненных препаратов. Такое сравнение оказалось неудобным для хроматов и бихроматов натрия, так как они кристаллизуются, в зависимости от условий, с различным количеством воды, и для хромата и бихромата калия, в которых активность K^{40} оказалась соизмеримой с активностью образовавшегося Cr^{49}. Поэтому сравнение активностей исходных и обедненных навесок было сделано только для хромата и бихромата аммония. Для всех остальных препаратов удерживание определялось сравнением активностей осадков гидрата окиси железа, выделенных из растворов, содержащих равные (по хрому) количества соли и хромата или бихромата аммония, облучавшихся одновременно. Для этого высушенные фильтры с осадком $Fe(OH)_3$ свертывались в пакетики, которые измерялись цилиндрическим β-счетчиком в одинаковых условиях. По известному удерживанию в хромате или бихромате аммония и отношению активностей обогащенных препаратов можно определить удерживание в любом из препаратов по формуле:

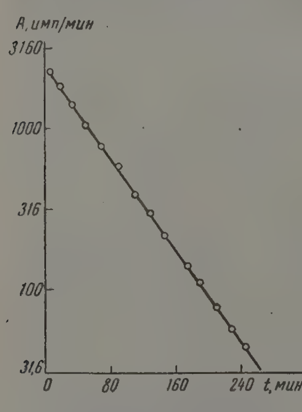


Рис 1. Распад Cr^{49}, период полураспада равен 41 мин.

$$(1 - R_X) = (1 - R_{(NH_4)_2CrO_4}) \frac{A_X}{A_{(NH_4)_2CrO_4}}, \qquad (2)$$

где A — активности обогащенных фракций.

Определение удерживания при облучении твердых препаратов при комнатной температуре. В хромате и бихромате аммония удерживание определялось сравнением активностей одинаковых навесок исходных и обедненных препаратов. Навески обедненных препаратов готовились следующим образом. Осадок гидрата окиси железа отфильтровывался, а фильтрат выпаривался до начала кристаллизации соли, после чего охлаждался водой. Выпавшие кристаллы отфильтровывались и высушивались при 90° С. В табл. 2 при-

Таблица 2

Удерживание в $(NH_4)_2CrO_4$			Удерживание в $(NH_4)_2Cr_2O_7$		
$A_{исх}$, имп./мин.	$A_{обедн.}$, имп./мин.	R, %	$A_{исх}$, имп./мин.	$A_{обедн.}$, имп./мин.	R, %
600	250	36±4	500	90	10±5

дены средние из двенадцати определений удерживания в хромате и бихромате аммония. Время между растворением солей и осаждением гидрата киси железа было минимальным. В таблице приведены также типичные ктивности исходных и обедненных препаратов.

Наблюдался большой разброс значений удерживания, объясняющийся алыми активностями препаратов и, как будет показано дальше, резкой висимостью удерживания от времени, проходящего между растворением блученных препаратов и выделением гидрата окиси железа. Сильный

Таблица 3

Активность, имп./мин., отнесенная к 1 г хрома		Удерживание в %	
$(NH_4)_2CrO_4$	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	$(NH_4)_2CrO_4$	$(NH_4)_2Cr_2O_7$
65	91	36	11
28	41	36	6

азброс в значениях удерживания при выделении трехвалентного хрома виде гидроокиси наблюдался ранее в работе [3]. Нами была изучена возожность определения удерживания по формуле (2). Для этого одновреенно облучались 50 *г* хромата и) *г* бихромата аммония. Удерживание в хромате принято равным 6%. Как видно из табл. 3, вычисленные значения удерживания бихромате аммония согласуются значением, приведенным в бл. 2.

В табл. 4 собраны результаты пределения удерживания в хроатах и бихроматах щелочных меаллов и аммония. Все эти значеия получены при осаждении Cr^{49} а осадке гидроокиси железа сра- после растворения облученных репаратов в воде. Для сравнеия с «равновесными» значениями держивания в таблице приведеы результаты, полученные для тех же препаратов в работе [1], в которой изучались химические эффекты реакции Cr^{50} $(n\gamma)$ Cr^{51}.

Таблица 4

Препарат	Удерживание %, в случае реакции		«Равновесное» удерживание, %
	(γn)	$(n\gamma)$	(γn)
$(NH_4)_2CrO_4$	36±4	17,5	
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	10±5	31,9	64±5
K_2CrO_4	0	60,8	
$K_2Cr_2O_7$	63±7	89,9	
Na_2CrO_4	0	73,6	86±3
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$	0	87,8	
$Na_2Cr_2O_7$	43±5	79,9	
$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$	41±5	72,7	75±5

Облучение в растворах при комнатной теме ратуре. Растворы, содержащие 12 *г* бихроматов аммония и атрия и хромата аммония и натрия в 75 *мл* воды, облучались при комнатной температуре в стеклянном цилиндре в обычных условиях. асть облученного раствора выпаривалась досуха на водяной бане, после его активность сухого остатка измерялась β-счетчиком. В оставшийся блученный раствор вводилось 20 *мг* железа, которое после нагревания раствора осаждалось аммиаком. Фильтрат досуха выпаривался на водяной не, из сухого остатка готовилась навеска, равная исходной, для измеения обедненной фракции. Удерживание определялось, таким образом, равнением активностей исходной и обедненной навесок. Ни в одном слуае в обедненной фракции активности не обнаружено, т. е. удерживание авно нулю.

Обсуждение результатов

При сравнении удерживания для реакций (γn) и (nγ) обращает на се- внимание тот факт, что значения удерживания для реакции (γn) в тех сл чаях, когда время между растворением облученных препаратов и выдел нием радиохрома равно нулю, всегда, кроме случая бихромата аммони меньше соответствующих значений для реакции (nγ), тогда как равнове ные значения близки друг к другу. Большой разницы в величине уде живания трудно ожидать из-за того, что в обоих случаях энергия ядер о дачи значительно превосходит энергию связи атомов хрома в молекула Энергия γ-квантов захвата в реакции $Cr^{50}(n,\gamma)\,Cr^{51}$ определена в рабо [7] и равна 9,72 MeV. В той же работе показано, что в реакции испу кается один γ-квант захвата. В этом случае энергия отдачи Cr^{51} должна бы равна ∼850 eV. В случае реакции (γn) энергия ядер отдачи определяет формулой:

$$E = \frac{ME_\gamma^2}{2\,(M+m)^2\,c^2} + \frac{m}{2\,(M+m)^2}\left\{(E_\gamma + Q)\,2\,(M+m) - \frac{E_\gamma^2}{c^2}\right\} - $$

$$- \frac{E_\gamma\, Mm\cos\theta}{2c\,(M+m)^2}\left\{\frac{(E_\gamma + Q)\,2\,(M+m) - \frac{E_\gamma}{c^2}}{Mm}\right\}, \qquad ($$

и для Cr^{49} при энергии γ-квантов, равной пороговой (13,4 MeV), равн $2\cdot 10^3$ eV, а для энергии γ-квантов, равной 20 MeV, достигает 10^5 eV Такие энергии соответствуют температурам 10^7—10^9 °K, при которых ато мы, вылетающие из молекул, оказываютс многократно ионизованными. В реакция с окружающей средой они восстанавли вают свою электронную оболочку и стаби лизируются в кристаллах в различны окислительных состояниях: Cr^{2+}, Cr^{3} Cr^{4+}, Cr^{5+}, Cr^{6+} (или CrO_3, CrO_3^{2-}, CrO_2 и т. д.). После растворения облученных кри сталлов эти промежуточные формы, вза имодействуя с водой и растворенными ней веществами, быстро переходят в хара ктерные для хрома валентные состояни Величина удерживания определяется, п видимому, только этими реакциями, а н процессами, идущими в кристаллах, та как Cr^{49} полностью выделяется на гидрат окиси железа из растворов хроматов н трия и калия, которые имеют щелочну реакцию, и, следовательно, в них врем между растворением соли и выделение осадка $Fe(OH)_3$ (Δt) можно считать равным нулю. На рис. 2, 3 и показано изменение выхода радиохрома из растворов бихроматов а мония, калия и натрия в зависимости от времени, прошедшего от момен растворения соли до момента выделения гидрата окиси железа. Хот сильный разброс отдельных определений для каждого промежутка вр мени между растворением соли и выделением радиохрома, связанны с трудностью фиксирования времени выделения осадка $Fe(OH)_3$, не по воляет определить удерживание в начальный момент экстраполяцие резкое увеличение удерживания в первые 10—15 мин. после растворени проб говорит о существовании в облученных кристаллах неустойчивы форм стабилизации радиоактивного хрома, способных адсорбироватьс осадком гидроокиси железа. Нужно отметить, что в работе [3] авторы

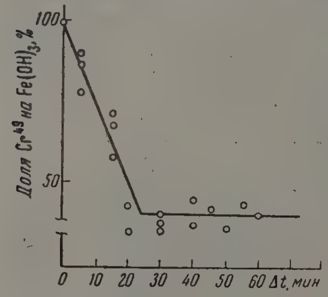


Рис. 2. Изменение выхода радиохрома в зависимости от времени, прошедшего между растворением облученных препаратов бихромата аммония и выделением радиохрома на осадках гидрата окиси железа

аметили изменения удерживания со временем. В своих опытах, однако, ни выделяли хромат свинца только через 15 мин. после растворения соли, огда достигалось равновесие, при котором величина удерживания оста- алась постоянной. Величины «равновесного» удерживания для случая еакции (γn) указаны в последнем столбце табл. 4. Как видно из таблицы, бихроматах калия и натрия величины равновесного удерживания равны оответствующим значениям, полученным для реакции (nγ).

Из рис. 2—4 видно, что во всех случаях через 10—15 мин. выделяется олько около 40% от той активности, которая может быть выделена в нуле- ой момент времени. Это, на наш взгляд, говорит о том, что распределение орм стабилизации хрома всегда одинаково и не зависит от катиона соли.

Попытка выделения Cr^{4+} или Cr^{5+} с осадком купфероната олова из $2N$ о HCl раствора, содержащего в качестве носителя Cr^{3+}, не увенчалась спехом, что можно объяснить либо отсутствием в растворе ионов Cr^{4+}

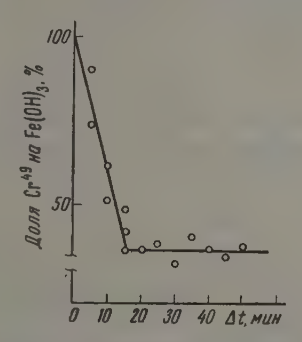


Рис. 3. Изменение выхода радиохрома в зависимости от времени, прошедшего между растворением облученных препаратов бихромата калия и выделением радиохрома на осадках гидрата окиси железа

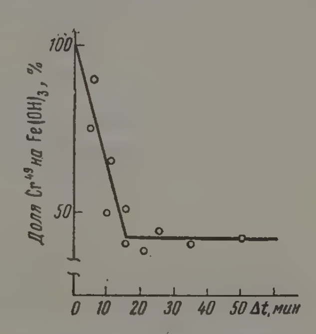


Рис. 4. Изменение выхода радиохрома в зависимости от времени, прошедшего между растворением облученных препаратов бихромата натрия и выделением радиохрома на осадках гидрата окиси железа

и Cr^{5+}, либо быстрым электронным обменом между этими ионами и ионом Cr^{3+}, либо простым восстановлением купфероном высших окислительных состояний хрома до Cr^{3+}. Часть Cr^{49}, выделяющегося через 10—15 мин. после растворения солей, представляет собой, по-видимому, хром в трех- валентной форме.

В заключение считаю своим приятным долгом выразить глубокую бла- годарность сотрудникам ФИАН СССР проф. В. И. Гольданскому и стар- шему научному сотруднику Л. Е. Лазаревой, сотруднику Института еталлургии АН СССР Ю. А. Кондратенко за содействие в облучении препаратов, сотруднику кафедры радиохимии ЛГУ В. И. Барановскому за помощь в работе и моему руководителю проф. А. Н. Мурину за предло- женную тему и помощь в обсуждении полученных результатов.

Выводы

1. Показана возможность концентрирования Cr^{49}, образующегося по реакции Cr^{50} (γn)Cr^{49} из хроматов и бихроматов щелочных металлов и ам- мония. Фактор обогащения выше 10^4.

2. Величина удерживания в облученных твердых препаратах зависит от времени, прошедшего между растворением соли и выделением Cr^{49}

на гидрате окиси железа, тогда как при облучении водных растворов удер
живание всегда равно нулю.

3. После растворения облученных кристаллов неустойчивые валент
ные формы хрома распределяются между Cr^{3+} и Cr^{6+}.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила
7.VI.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. L. M. Fishman, a. G. Harbottle, J. Chem Phys., 22, 1088, 1954.
2. G. Harbottle, J. Chem. Phys., 22, 1083, 1954.
3. J. H. Green, G. Harbottle, A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 49, 12, 1413, 1953.
4. W. F. Libby, J. Amer. Chem. Soc., 62, 1930, 1940.
5. Г. Сиборг, И. Перлман, Дж. Коллендер, Таблица изотопов, ИИЛ 1956.
6. W. E. Ogle, R. E. England, Phys. Rev., 78, 63, 1950.

THE SZILLARD CHALMERS EFFECT IN THE γ-QUANTUM IRRADIATION OF CHROMATES AND BICHROMATES

D. K. Popov (Leningrad)

Summary

The possibility of concentrating Cr^{49} formed from the alkaline metal and ammoniu hromates and bichromates in line with the reaction Cr^{50} (γn)Cr^{49} has been demonstratec The enrichment factor is $>10^4$.

The retention factor in the irradiated solid preparations depends upon the time pa sing from the dissolution of the salt and the isolation of the Cr^{49} on iron hydroxide, wherea on irradiating aqueous solutions the retention is always of zero value.

On dissolution of the irradiated crystals the unstable valence forms of chromium a distributed between Cr^{+3} and Cr^{+6}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 2

МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ В УЗКИХ ЗАЗОРАХ И ЩЕЛЯХ

VI. МАГНИЙ И НЕКОТОРЫЕ ЕГО СПЛАВЫ

И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков

Магний по своим электрохимическим свойствам сильно отличается от ›угих металлов [1—3], что и определяет его поведение в узких зазорах. становленные до сих пор закономерности для других металлов не опиівают поведения магния, поэтому изучение коррозионных и электроімических свойств магния и его сплавов представляет определенный учный интерес. В связи с широким применением магниевых сплавов промышленности и особенно в авиации исследование приобретает)актическое значение.

Для исследования были взяты магний высокой чистоты, технический магний сплавы МЛ-5 и МА-8, химические составы которых приведены в табл. 1.
Методика исследования коррозии металлов в зазорах была описана ранее [4].)одукты коррозии снимались в 20%-ном растворе хромового ангидрида (с неболь›й добавкой $AgNO_3$ при 90° С в течение 5—8 мин.

Коррозионное поведение магния высокой чистоты в зазорах предавлено графиком, изображенным на рис. 1. Коррозионной средой служил 0,01 *N* NaCl. Скорость коррозии магния в узких зазорах (меньше 50 *мм*), как это видно из рисунка, значительно выше, чем в объеме элект›лита (кривые *1*, *2* и *3*). В зазорах изменяется также характер коррозионіх разрушений. Магний высокой чистоты корродирует в объеме электроіта равномерно, а в узких зазорах подвергается сильной язвенной кор›зии (рис. 2). Кривые зависимости скорости коррозии и средней глубины ів от величины зазора имеют одинаковый вид и характеризуются налиіем максимумов.

Коррозионное поведение технического магния было изучено в дестилірованной воде и в растворах хлористого натрия концентрации 0,001; 01 и 0,5 *N*. Во всех случаях скорость коррозии магния в узких зазорах ыше скорости коррозии в объеме электролита. Кривые зависимости ско-

Таблица 1

Химический состав исследованных материалов

Материал	Содержание, %					
	Fe	Mn	Al	Si	Zn	Mg
агний высокой чистоты	0,0027	0,0001	0,0011	0,0006	0,0019	Остальное
агний технический	0,041	—	0,048	0,041	—	То же
плав МЛ-5	0,014	0,05	4,80	—	0,68	» »
плав МА-8	—	1,9	—	—	—	» »

рости коррозии от величины зазора тоже имеют максимум при каких-средних значениях, а не при минимальном зазоре. С увеличением конц трации хлор-иона максимум сдвигается в сторону более широких зазор

Зависимость скорости коррозии сплава МЛ-5 от величины зазора концентрации хлор-иона является весьма сложной (рис. 3). В дистилли ванной воде и в 0,01 *N* NaCl скорость коррозии сплава МЛ-5 в зазорах то ше 0,25 *мм*, выше скорости коррозии этого же сплава в объеме электрол та. В 0,1 *N* NaCl скорость коррозии в узких зазорах ниже, чем в объе

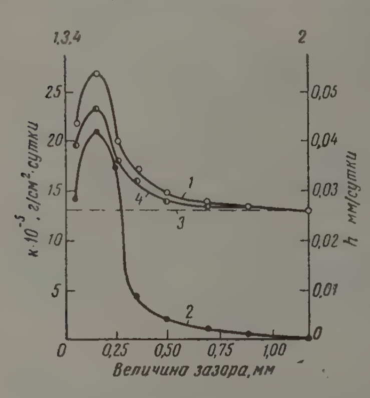


Рис. 1. Коррозия магния высокой чистоты в 0,01 *N* NaCl: *1* — скорость коррозии и *2* — средняя глубина язв (из трех максимальных) в условиях, когда вся поверхность металла находится в зазоре; *3* — скорость коррозии в объеме электролита; *4* — скорость коррозии в зазорах при наличии контакта с металлом, омываемым объемом электролита. Отношение поверхностей 1 : 1, время испытаний 7 суток

Особенность коррозионного поведен сплава МА-8 заключается в том, ч скорость коррозии в зазорах во време почти не изменяется, а в объеме эле ролита сильно уменьшается. Поэто соотношение между скоростями к розии в зазоре и объеме электролита значительной степени зависит от ср ка испытаний. При кратковременн испытаниях сплава МА-8 (до 3 суток) 0,1 *N* NaCl скорость коррозии в зазор меньше, чем в объеме. При более продо жительных испытаниях скорость корр зии в зазорах оказывается уже вы скорости коррозии в объеме. При эт зависимость скорости коррозии спла МА-8 в зазорах от концентрации хло иона примерно такая же, как и у спл ва М Л-5 (рис. 3).

С целью выяснения механизма ко розии магния и его сплавов в узких з зорах было проведено сравнительн исследование коррозионного и электр химического поведения этих металл в аэрированном электролите, в об кислороженном электролите (враща щийся электрод). Результаты этих оп тов приведены в табл. 2.

Анализ полученных результатов позволяет заключить, что затруднен в диффузии кислорода в зазор не могут привести к увеличению скорос коррозии в результате нарушения пассивного состояния, так как в де эрированных электролитах скорость коррозии этих металлов ниже, ч в аэрированных. Уменьшение скорости процесса обусловлено исключ нием коррозии за счет кислородной деполяризации, которая для магн

Таблица 2

Скорости коррозии и значения потенциалов магния и его сплавов в 0,01 *N* Na Время эксперимента на вращающемся электроде 24 часа; в остальных случаях 8 су

Материал	Аэрированный электролит		Атмосфера водорода		Вращающийся эле трод 2000 об./ми	
	$k \cdot 10^{-5}$, *г/см²сутки*	*E*, V	$k \cdot 10^{-5}$, *г/см² сутки*	*E*, V	$k \cdot 10^{-5}$ *г/см² сутки*	*E*, V
Магний высокой чистоты	13,0	—1,38	6,3	—1,39	380,0	—1,
Сплав МА-8	6,9	—1,31	6,7	—1,33	—	—
Сплав МЛ-5	3,9	—1,23	3,6	—1,24	—	—

и его сплавов, судя по исследованиям Е. Н. Палеолог [3], составляет нейтральных электролитах заметную величину. Определенный интер представляют также результаты, полученные с вращающимся электр

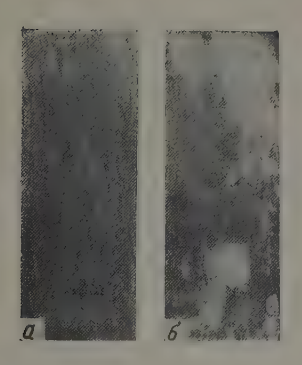


Рис. 2. Образцы магния высокой чистоты после коррозионных испытаний: *а* — в объеме электролита и *б* — в зазоре 0,25 *мм* в течение 7 суток. Электролит 0,01 *N* NaCl

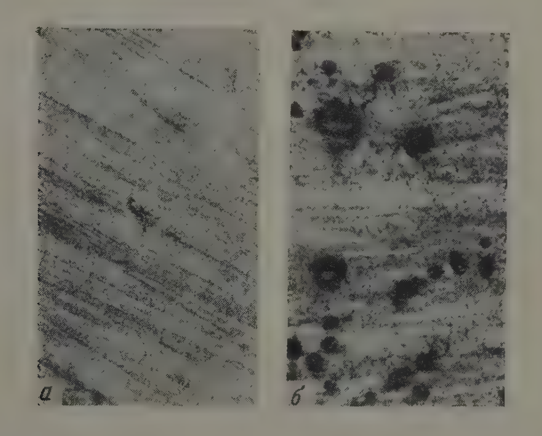


Рис. 4. Поверхность магния высокой чистоты после коррозионных испытаний в 0,01 *N* NaCl; *а* — спокойный электрод; *б* — вращающийся электрод (200 об/мин.). Увеличение ×90

м (рис. 4). При вращении электрода скорость коррозии возрастает почти 30 раз, а потенциал сдвигается на 400 mV в отрицательную сторону. ень сильно меняется и характер коррозии. На рис. 2 приведены фотоафии поверхности магния после коррозии в спокойном электролите (*а*) при вращении электрода (*б*). В последнем случае коррозия носит ярко ыраженный местный характер.

Сопоставляя и анализируя полученные экспериментальные данные, жно предложить следующий механизм щелевой коррозии магния. Магий, как известно, корродирует даже в нейтральных электролитах в значительной степени с водородной деполяризацией. Выделяющийся водород, стремясь йти из зазора, сильно размешивает электролит, причем размешивание в зазоре начительно сильнее чем у поверхности талла в объеме электролита; пространво в зазоре для движения пузырьков дорода весьма ограниченно, и путь их ижения сложнее. Усиленное движение ектролита в зазоре и перемещение пурьков водорода препятствуют образовано защитных пленок и разрушают имеюиеся пленки, что и обусловливает интенвную язвенную коррозию.

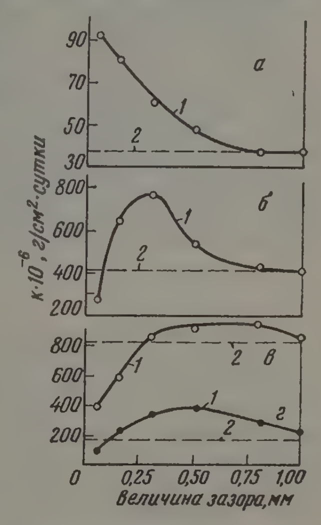


Рис. 3. Коррозия сплава МЛ-5: *а* — в дестиллированной воде, *б* — 0,01 *N* NaCl и *в* — в 0,1 *N* NaCl; *г* — в зазоре; *д* — в объеме. Время испытаний 8 суток

В электролитах с малым содержанием ор-иона скорость коррозии магния, а стало ть, и количество выделяющегося водорода ло, поэтому эффект от размешивания электлита становится заметным лишь в минильных зазорах (рис. 3). В средах с более сокими концентрациями хлор-иона скость коррозии и количество выделяющегося дорода увеличиваются. Последнее привот, с одной стороны, к тому, что водород продукты коррозии заполняют почти полстью минимальные зазоры и препятствуют ступу в них коррозионной среды; с другой стороны, более обильное выдение водорода вызывает интенсивное размешивание электролита в более роких зазорах. Все это приводит к возникновению максимума на кривых висимости скорости коррозии металла от величины зазора (рис. 3, *б*). С еличением концентрации хлор-иона максимум этих кривых, естественно, вигается в сторону более широких зазоров. При высоких концентрациях ор-иона большое значение приобретают условия отвода продуктов корзии и выделяющегося водорода, а также подвода коррозионной среды. Эти ловия в зазорах менее благоприятны, чем в объеме электролита, поэтому фект от усиленного размешивания коррозионной среды в зазорах уже не рает решающего значения, и скорость коррозии в зазорах при таких концтрациях хлор-иона меньше, чем в объеме электролита (рис. 3, *в*). Значение нцентрации хлор-иона, при которой в зазорах наблюдается меньшая орость коррозии, чем в объеме, зависит от многих факторов: природы талла, скорости движения электролита, температуры и т. п.

Таким образом сильные коррозионные разрушения магния в зазорах условлены работой микроэлементов и изменением кинетики электродх реакций на микроэлектродах. Макроэлементы, которые могут возникть вследствие контакта металла в зазоре с металлом, омываемым объом электролита, за эти разрушения не ответственны. Наоборот, наличие кого контакта в случае магния приводит к определенной электрохической защите металла в узких зазорах, так как металл в зазоре явется катодом макроэлемента (рис. 1, кривая 4). Сплавы МЛ-5 и МА-8

в 0,1 N NaCl при наличии поверхности металла вне зазора подвергае в зазорах более сильной коррозии за счет работы микроэлемента, ано которого является металл в зазоре.

Возникновение макроэлементов объясняется не только резкой ско стью размешивания электролита в зазоре и около поверхности метал в объеме, но и изменением характера коррозионной среды. Последе в узком зазоре быстро насыщается продуктами коррозии [$Mg(OH)_2$], они устанавливают pH, определяемое произведением растворимости эт продуктов коррозии. По нашим измерениям оно оказалось равным 10,(10,2. Потенциал магния с увеличением щелочности, как известно, облаго живается, поэтому часть металла, находящаяся в зазоре, становится катод Наряду с последним наблюдается и противоположная тенденция. Вслед вие интенсивного размешивания электролита в зазоре пузырьками во рода происходит нарушение сплошности защитных пленок, и потенци магния разблагораживается, что ведет к возникновению макроэлемент анодом которых является металл в зазоре. Однако разность потенциал возникающая в том или другом случае, весьма незначительна, и ток эт элементов мал, а также очень неустойчив во времени. Поэтому роль макр элементов в щелевой коррозии магния и его сплавов мало заметна.

Выводы

1. Изучено коррозионное поведение магния и некоторых его спла в узких зазорах. Показано, что в большинстве случаев эти металлы в зорах подвергаются более сильной коррозии, чем в объеме электроли Коррозия в зазорах приобретает более ярко выраженный местный хара тер. Зависимость скорости коррозии от величины зазора описывается сло ной кривой и характеризуется наличием максимума при определенн значениях ширины зазоров.

2. Усиленная коррозия магния и его сплавов в зазорах обусл лена не затруднением процесса диффузии кислорода, а интенсивн размешиванием электролита пузырьками водорода и движением самих зырьков, которые препятствуют образованию защитных пленок и раз шают уже имеющиеся пленки. Следовательно, сильное коррозионное р рушение магния в зазорах обусловлено работой микроэлементов и из нением характера их работы. Роль макроэлементов в развитии щеле коррозии магния и его сплавов, в противоположность ранее рассмотр ным случаям коррозии в зазорах, мало заметна вследствие весьма ма их эффективности.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступила
17.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд АН СССР, 1947, стр. 150.
2. Н. Д. Томашов, М. А. Тимонова и В. И. Комиссарова, следованис электрохимической коррозии магния; Оборонгиз, 1953.
3. Е. Н. Палеолог, Г. В. Акимов, Н. Д. Томашов и К. С. Кор кова, Проблемы коррозии и защиты металлов, Изд-во АН СССР, 1956, стр. 23 255.
4. И. Л. Розенфельд и И. К. Маршаков, Ж. физ. химии, **30**, 2725, 1

ON THE MECHANISM OF METAL CORROSION IN NARROW SLITS AND CREVICES

VI. MAGNESIUM AND SOME OF ITS ALLOYS

I. L. Rosenfel'd, I. K. Marshakov (Moscow)

Summary

A study has been made of the corrosion behavior of magnesium and of some of its al-
rs in narrow slits. It has been shown that in the majority of cases these metals are sub-
ted to more severe corrosion in the slits than in the bulk of the electrolyte. The slit
rosion assumes a more clearly expressed local character. The dependence of the corro-
n rate on the size of the slit is expressed by a complicated curve, being characterized by
e presence of maxima at definite slit values.

The mechanism of the intensified corrosion of magnesium and its alloys in slits rests
the intensive stirring of the electrolyte by the hydrogen bubbles and in the motion of
e bubbles themselves, obstructing the formation of protective films and destroying the
isting ones, rather than on the hinderance to the diffusion of oxygen. Hence the intense
rrosive breakdown of magnesium in slits is due to the work of microcells and to the
ange in the intensity of their functioning. The part played by macrocells in the develop-
ent of «slit corrosion» of magnesium and its alloys, in contrast to the previously studied
ses of slit corrosion, does not come to the fore, owing to its low effectivity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII *1959* *№*

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ ВОДОРОД — УГЛЕКИСЛОТА — ОКИСЬ УГЛЕРОДА — ВОДЯНОЙ ПАР. I

Л. Г. Антонова, Ф. П. Ивановский, Т. Г. Фильченкова и А. И. Красильщиков

Реакция каталитического взаимодействия окиси углерода с водян паром, приводящая к образованию водорода и углекислоты, была исс дована рядом авторов [1—7]. В настоящей работе основное внимание у лено изучению адсорбции компонентов системы водород — углекислота окись углерода — водяной пар на различных металлах.

Экспериментальная часть

Исследование было выполнено несколько видоизмененным электрохимическ методом [8], причем поляризация электродов не производилась, а измерялся пот циал внутреннего электрода. Конструкция примененной ячейки показана на рис.

Адсорбция газа происходила на внутренней пористой металлической плен служившей одновременно рабочим электродом. Электродом сравнения служи наружная металлическая пленка, которая изготовлялась из серебра и находила

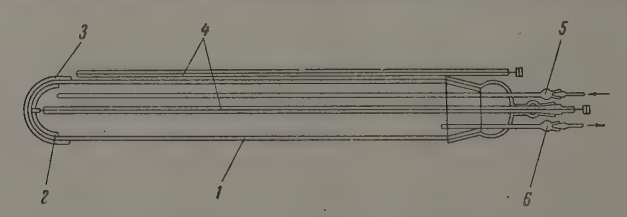


Рис. 1. *1* — реакционная трубка, *2* — рабочий электрод, *3* — электрод вспомогательный; *4* — контакты платиновые, *5* — ввод газа, *6* — вывод газа

в атмосфере воздуха. Таким образом значения потенциала измерялись по отношен к воздушно-серебряному электроду сравнения. Ячейка была изготовлена из с циального сорта стекла, достаточно электропроводного при температурах выше 200° причем измерения производились посредством катодного вольтметра с весьма мал отбором тока (порядка $1 \cdot 10^{-10}$ А).

Общий вид установки показан на рис. 2, та часть установки, которая была пр назначена для очистки газа, несколько видоизменялась в зависимости от рода следуемого газа. Так, окончательная очистка водорода после удаления следов кис рода достигалась вымораживанием жидким азотом. В случае углекислоты окон тельная очистка достигалась в колонках, заполненных тем же металлом, из которо был изготовлен внутренний электрод в рабочей ячейке и нагретым до той же сам температуры, и т. д.

Внутренние пленки изготовлялись из соответствующих металлов путем ос рожного испарения небольшого количества раствора азотнокислой соли с последу щим прогревом и восстановлением в токе чистого водорода.

На графиках показаны значения потенциала внутренней пленки в атмосфе различных газов по отношению к наружному воздушно-серебряному электро сравнения через различные промежутки времени от начала опыта.

В опытах с влажным водородом очищенный сухой водород насыщался водяны парами в небольшом кварцевом сосуде с бидестиллятом. Степень насыщения регули валась нагревом сосуда-увлажнителя.

Опыты на меди. Водород легко адсорбируется на меди, да-
н устойчивые значения потенциала, близкие к потенциалу равновесно-
водородного электрода.

На рис. 3 показаны установившиеся значения потенциала внутренней дной пленки в атмосфере водорода при 300° С. В сухом водороде потен-ал равен около —1250 mV против наружного воздушно-серебряного эктрода сравнения. Во влажном водороде по мере увеличения степени ажности потенциал смещается в сторону более положительных значе-й. Следует, однако, отметить, что при 300° С отравление водородного эктрода на меди водяным паром, по-видимому, имеет обратимый харак-). Действительно, как видно из рис. 4, если после влажного водорода

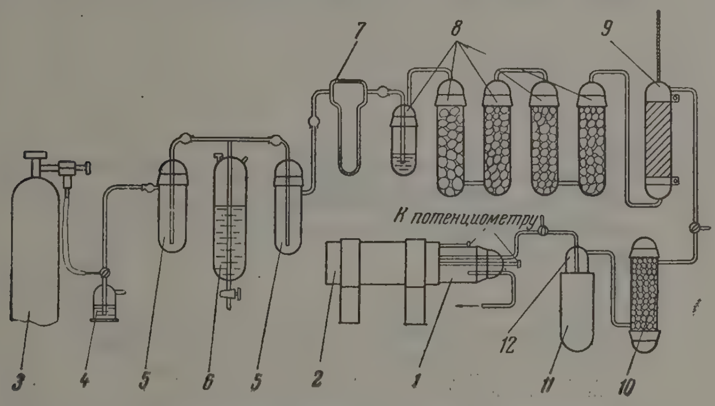


Рис. 2. *1* — реакционная трубка, *2* — печь электрическая, *3* — баллон газовый, *4* — склянка, *5* — ловушки, *6* — моностат, *7* — реометр, *8* — поглотители для очистки, *9* — печь для очистки газа, *10* — поглотитель для осушки газа, *11* — дьюар, *12* — сосуд для вымораживания

овь пустить в ячейку сухой водород, то потенциал хотя и медленно, все же постепенно приобретает значение, свойственное сухому водо-ду.

При 250° С адсорбция водорода на меди, как показано на рис. 5, имеет сколько иной характер. В сухом водороде потенциал медной пленки и 250° С имеет несколько более положительное значение, чем при 300° С, именно, около —1200 mV.

Присутствие в водороде водяного пара также сдвигает потенциал в орону более положительных значений. Особенно интересно отметить, при 250° С влияние водяного пара на потенциал носит гораздо более обратимый характер, чем при 300° С; после замены влажного водорода хим потенциал уже не возвращается к значению, свойственному сухому дороду в течение нескольких часов, так что, если отравление влагой все снимается в токе сухого водорода, то этот процесс происходит весьма дленно, гораздо медленнее, чем при 300° С. Из этих опытов можно за-ючить, что роль водяного пара в исследуемой системе является слож-й и зависит от условий протекания реакции и, в частности, от темпера-ры процесса.

Углекислый газ также легко адсорбируется на меди. На рис. 6 пока-ны результаты нескольких параллельных опытов по адсорбции углекис-ты при 250° С. Адсорбция происходит при значении потенциала около 500 mV против воздушно-серебряного электрода сравнения.

Адсорбированная на меди углекислота легко удаляется в токе сухого дорода, и при этом на медной пленке устанавливается значение потен-

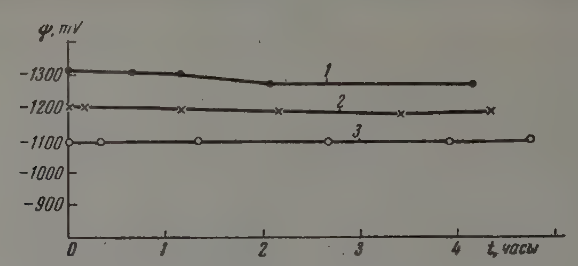


Рис. 3. Адсорбция водорода на меди при 300°. *1* — водород сухой, *2* — водород с абс. влажностью 2,63%, *3* — водород с абс. влажностью 4,01%

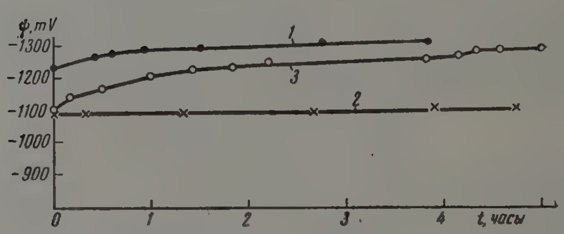


Рис. 4. Адсорбция водорода на меди при 300° С. *1* — водород сухой, *2* — водород с абс. влажностью 4,01%, *3* — водород сухой (после опыта с влажным водородом)

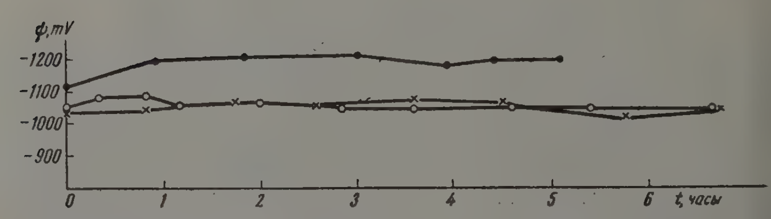


Рис. 5. Адсорбция водорода на меди при 250° С. *1* — водород сухой, *2* — водород с абс. влажностью 2,66%, *3* — водород сухой (после опыта с влажным водородом)

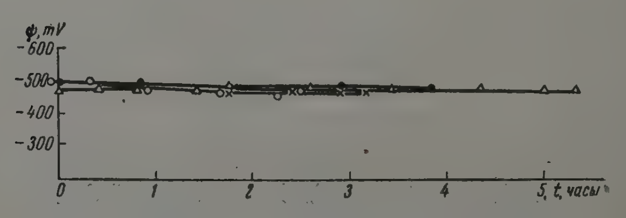


Рис. 6. Адсорбция углекислого газа на меди при 250° С

ала водородного электрода при данной температуре, как это показано рис. 7.

Опыты на кобальте. На кобальте легко устанавливается тенциал водородного электрода, дающий устойчивые значения. На

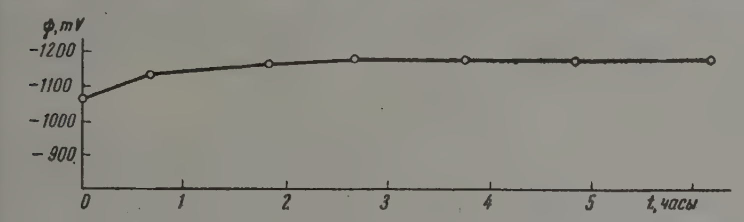


Рис. 7. Адсорбция водорода на меди при 250° С после адсорбции углекислого газа

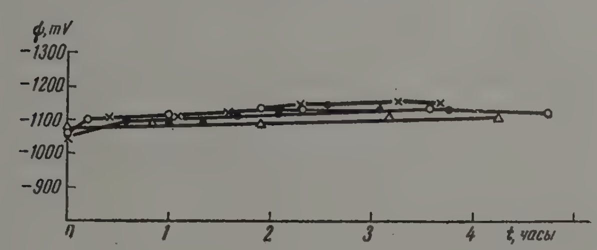


Рис. 8. Адсорбция водорода на кобальте при 250° С

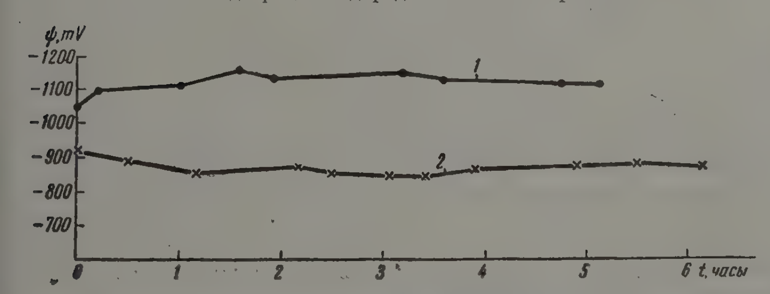


Рис. 9. Адсорбция водорода на кобальте при 250° С. *1* — водород **сухой**, *2* — водород с абс. влажностью 3,13%

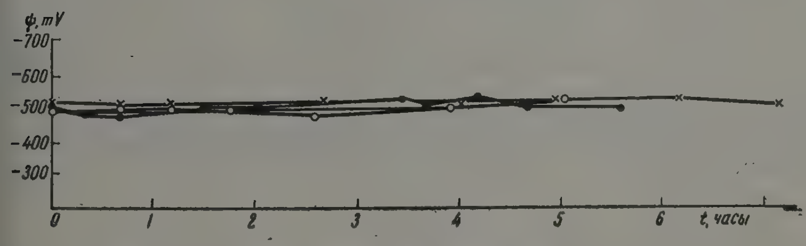


Рис. 10. Адсорбция углекислого газа на кобальте при 250° С

с. 8 показаны результаты измерения водородного потенциала в нескольх параллельных опытах. Устойчивое значение потенциала составляет оло —1100 mV против воздушно-серебряного электрода сравнения при 0° С.

Влияние влаги на потенциал водородного электрода на кобальте позано на рис. 9. Так же как и на меди, и в этом случае водяной пар сме-

щает потенциал водородного электрода в область положительных зн чений.

Углекислый газ также легко адсорбируется на кобальте. На рис. показаны результаты измерения потенциала кобальтовой пленки в атм сфере углекислоты в нескольких параллельных опытах. Устойчивое зн чение потенциала, так же как и в случае медной пленки, составляет око —500 mV против воздушно-серебряного электрода сравнения при 250°

Обсуждение результатов

Приведенные в этой работе данные показывают, что каждый из ра смотренных газов дает определенное значение потенциала нанесенн на стекло металлической пленки. Этот факт может быть объяснен толь адсорбцией каждого газа на исследованных металлах. Отсюда, в свою оч редь, следует, что измерения потенциала металлических пленок являет важным методом исследования явлений газовой адсорбции.

Метод электрохимических измерений в последнее время успешно пр меняется для исследования явлений адсорбции и гетерогенного катали на различных металлах в растворах, что и послужило главным экспер ментальным обоснованием для развития представлений об электронн переходах в катализе [9—20]. Однако казалось весьма заманчивым пр менить аналогичный метод исследования непосредственно к более важн му случаю гетерогенных каталитических газовых реакций.

За основу нами были взяты классические измерения Габера, в кот рых было использовано стекло в качестве твердого электролита [8, 2

В настоящей работе мы задались целью применить электрохимическ измерения для исследования адсорбционных явлений, возникающих п реакции конверсии окиси углерода с водяным паром. В дальнейшем предполагаем исследовать этим методом адсорбцию окиси углерода на ра личных металлах, а также адсорбционные явления, возникающие в га вых смесях различного состава в системе окись углерода — водяной пар водород — углекислота и дать общее обсуждение механизма этих явлени

Особого внимания заслуживает вопрос о взаимном влиянии компоне тов указанной газовой смеси на их адсорбцию. Нам кажется, что имен в этом вопросе электрохимические измерения могли бы сыграть особен существенную роль. Это видно хотя бы на примере описанных выше оп тов по адсорбции влажного водорода на меди. Вероятно, влияние водяно пара на адсорбцию водорода трудно было бы также просто проследи каким-либо другим методом. Адсорбция углекислоты также легко ус навливается описанными выше опытами.

Более общие выводы намечаются самым фактом наличия определенно скачка потенциала при адсорбции как водорода, так и углекислоты. П добный факт было бы трудно объяснить без допущения о наличии элек ронных переходов между металлом и адсорбирующимся газом. Одна подобные рассуждения нуждаются в дальнейшем накоплении эксперим тальных данных, поскольку нам пока еще не известен детальный механи возникновения скачка потенциала между металлом и стекловидным элек ролитом, равно как и роль газовой адсорбции в установлении этого ска ка потенциала.

Выводы

1. Произведено исследование потенциала адсорбции на меди и коба те при 250 и 300° С. Исследование выполнено методом измерения пот циала пористой металлической пленки в среде исследуемого газа с испо зованием специальных сортов нагретого стекла в качестве электроли

2. Дано описание методики, а также предварительное обсуждение лученных результатов.

Институт азотной промышленности
Москва

Поступила
9.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

В. А. Ройтер, С. С. Гаухман, Н. П. Писаржевский и Т. М. Гвалия, Ж. прикл. химии, 18, 439, 1945.
Н. Б. Кулькова и М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 23, 695, 1949.
Н. В. Добровольская и Б. П. Брунс, Тр. ГИАП, Госхимиздат, 5, 104, 1956.
F. G. Laupichler, Industr. and Engng Chem., 30, 578, 1938.
C. Padovani, A. Lotteri, J. Soc. Chem. Industr., 56, 391, 1937.
G. Natta e R. Rigamonti, Chimica e industria, 18, 623, 1936.
R. Rigamonti e N. Agliardi, Chimica e industria, 29, 145, 1947.
А. И. Красильщиков и Л. Г. Антонова, Докл. АН СССР, 91, 291, 1953. Тр. ГИАП, Госхимиздат, 7, 292, 1957.
Л. В. Писаржевский, Избранные труды, Изд-во АН УССР, Киев, 1936.
В. А. Ройтер, Ж. физ. химии, 4, 457, 1933.
F. Haber a. J. Weiss, Proc. Roy. Soc., A147, 332, 1934; J. Weiss, Trans. Faraday Soc., 31, 1947, 1935.
Д. В. Сокольский и др., Докл. АН СССР, 73, 949, 1950; 78, 721, 1951; Ж. физ. химии, 26, 364, 484, 1952.
А. И. Шлыгин, Труды Совещ. по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 322.
С. З. Рогинский, Пробл. кинетики и катализа, 8, 110, 1955.
Г. К. Боресков, Сборник, «Гетерогенный катализ в химич. пром-сти», Госхимиздат, М., 1955, стр. 5.
Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 23, 917, 1949; 26, 1462, 1952; 27, 159, 167, 1953.
М. И. Темкин, Сборник, «Вопр. химич. кинет., катализа и реакц. способн.», Изд-во АН СССР, 1955, стр. 484.
G. M. Schwab, Trans. Faraday Soc., 42, 689, 1946.
C. Wagner, J. Chem. Phys., 18, 69, 1950.
С. Я. Пшежецкий, Сборник «Гетерогенный катализ в химич. пром-сти», Госхимиздат, 1955, стр. 158.
F. Haber u. a., Z. anorgan. Chem., 51, 245, 289, 1906.

ADSORPTION PHENOMENA IN THE SYSTEM HYDROGEN — CARBON DIOXIDE — CARBON MONOXIDE — WATER VAPOR. I

G. Antonova, F. P. Ivanovskiĭ, T. G. Fil'chenkova, A. I. Krasil'shchikov

(Moscow)

Summary

The results are presented of a study of the adsorption of dry and moist hydrogen and bon dioxide on copper and cobalt at 250° and 300° C, using an electrochemical method. e essence of the method consists in measuring the potential of a porous metallic film, posited on glass, in the medium of the gas undergoing investigation. The measurements re carried out with respect to the silver-air reference electrode using special sorts of ss at elevated temperatures as solid electrolyte.

The experimental technique has been described and some tentative hypotheses have en made as to the results obtained. The adsorption of the gases studied is characterized definite values of the potential measured.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ОБ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТЯХ ГАЛОГЕНОВ И ДИПОЛЬНЫ МОМЕНТАХ ГАЛОГЕНМЕТАНОВ

Г. В. Быков

Автором [1] была предложена схема расчета электронных зарядов св зей по электроотрицательностям атомов. В этих расчетах приходилс пользоваться значениями электроотрицательностей, полученными принципиально различных исходных соотношений. Численно эти знач ния для атомов одних и тех же элементов отличаются друг от друга, и в бор между ними не лишен произвола. Пока речь шла о качественных и полуколичественных зависимостях, с этим можно было мириться, т как возможные ошибки в принятых значениях электроотрицательност ведут в большинстве случаев к малым неточностям в величинах элек ронных зарядов связей. Например, отношение между электронным зар дом A_{CH} связи С — Н в метильной группе и электроотрицательност углерода E_{C} выражается формулой [1]:

$$A_{\text{CH}} = 1 + \frac{4}{E_{\text{C}} + 3}.$$

Нами была принята $E_{\text{C}} = 1,19$, при этом $A_{\text{CH}} = 1,955$ *e* (электрона). О клонение от этой величины, равное 1% или 0,020 *e*, соответствует отклон нию от принятой электроотрицательности углерода $\Delta E_{\text{C}} = \pm 0,09$, ч составляет около 7,5%. Тем не менее, со строгой теоретической точки зр ния, необходим расчет электроотрицательностей атомов в их валентн состоянии при помощи тех соотношений, в которые электроотрицательн сти входят вместе с электронными зарядами связей.

В настоящей работе мы дадим расчет электроотрицательностей галог нов по данным о геометрических параметрах и дипольных моментах гал генметанов. Попутно будут вычислены дипольные моменты связей угл рода с водородом и галогенами, а также дипольные моменты смешанн галогенметанов.

Современные представления о природе дипольных моментов молекул значител отличаются от тех, которые существовали около 20 лет назад. Раньше, как и тепе дипольный момент молекул представляли как векторную сумму дипольных мом тов отдельных связей, но дипольный момент связи относили только за счет сдви валентных электронов в сторону более электроотрицательного атома. В настоя время [2—4] такое смещение электронов — «индуктивный диполь» — рассмат вают лишь как составляющую, по абсолютной величине сравнительно незначите ную, общего дипольного момента связи. Другими составляющими являются «ко лентный, или гомеополярный, диполь» и «атомный диполь». Положительный ко ковалентного диполя направлен в сторону большего из двух атомов, образующих свя Атомный диполь обязан своим происхождением смещению гибридизированных ор свободных пар электронов в сторону от данной связи. Расхождения у отдельных ав ров вызывает оценка составляющих по величине и особенно оценка дипольных мом тов связи С — Н в различных соединениях. Так, в большинстве работ этой связи метане и предельных углеводородах приписывают значения от C^-H^+ 0,4 *D* до C^+ 0,4 *D*. Отсутствие у атома водорода атомного диполя и наличие у атома углер гибридизированной орбиты, образующей ковалентный диполь, заставляет больш ство авторов принимать, что отрицательный конец диполя связи С — Н направ в сторону водорода. По оценке Коулсона [5] такой ковалентный диполь связи С —

Таблица 1

Геометрические параметры и дипольные моменты галогенметанов*

…логенметан	Межатомные расстояния, Å; валентные углы	Дипольные моменты, D		
		опытные	рассчитанные	
			настоящая работа	работа [7]
…$_3$F	CH 1,109 CF 1,385 HCH 110°0′ [9] 1,095 1,391 109,5° [10]	1,790 [9]	(1,79)	(1,81)
…$_2$F$_2$	CH 1,092 CF 1,358 HCH 110°52′ FCF 108°17′ [11]	1,93 [9] 1,96 [11]	1,99	1,91—1,93
…F$_3$	CH 1,098 CF 1,332 FCF 108°48′ [9]	1,645 [9] 1,62 [12]	(1,645)	1,51—1,54
…$_3$Cl	CH 1,103 CCl 1,782 HCH 110°20′ [9]	1,869 [9]	(1,87)	(1,86)
…$_2$Cl$_2$	CH 1,068 CCl 1,772 HCH 112°0′ ClCCl 111°47′ [9]	1,62 [9]	(1,62)	1,58—1,68
…Cl$_3$	CH 1,073 CCl 1,767 ClCCl 110°24′ [9]	1,02 [13] 1,05 [13]	(1,035)	1,04—1,19
…$_3$Br	CH 1,101 CBr 1,938 HCH 110°48′ [9]	1,797 [9] 1,821 [14]	(1,81)	(1,78)
…$_2$Br$_2$	CH (1,09) CBr 1,91 HCH (109°28′) BrCBr 112° [15]	1,42 [14] 1,43 [13]	1,47	1,40—1,55
…Br$_3$	CH 1,068 CBr 1,930 BrCBr 110°48′ [9]	0,99 [14]	(0,99)	0,88—1,08
…$_3$J	CH 1,100 CJ 2,140 HCH 110°58′ [9]	1,647 [9]	(1,647)	(1,59)
…$_2$J$_2$	CH (1,09) CJ 2,12 HCH (109°28′) JCJ 114,7° [16]	1,08? [7] 1,14? [7]	1,25	1,12—1,34
…J$_3$	CH (1,09) CJ 2,12 JCJ 113,0° [16] (1,09) 2,18 HCJ 109°24′ [16]	0,8 [7] 1,00 [7]	0,55 1,18	0,63—0,93
…l$_3$F	CCl 1,76 CF 1,40 ClCF 107°5′ [16]	0,45 [13] 0,49 [17]	0,57	1,00—0,88
…l$_2$F$_2$	CCl 1,74 CF 1,35 ClCCl 113° FCF 109° [16]	0,51 [13]	0,50	1,23—1,12
…lF$_3$	CCl 1,751 CF 1,328 FCF 108,6° [10]	0,46 [12]	0,38	—
…Cl$_2$F	CH (1,08) CCl 1,73 CF 1,41 HCF (110°7,5′) ClCCl 112°ClCF 109° [16]	1,29 [13]	1,26	—
…ClF$_2$	CH (1,08) CCl 1,73 CF 1,36 HCCl (108°31′) FCF 110,5° ClCF 110,5° [13]	1,40 [13]	1,27	—
…$_2$ClF	CH 1,078 CCl 1,759 CF 1,378 ClCF 110°1′ θ 125°41′ HCH (111°43′) [18]	—	1,83	—
…r$_3$F	CBr 1,91 CF 1,44 BrBr 3,20 BrF 2,70 [16]	0,58 [17]	0,41	—
…r$_2$F$_2$	CBr (1,91) CF (1,33) BrCBr (113°48′) FCF (108°)	0,66 [12] 0,68 [17]	0,71	—
…rF$_3$	CBr 1,908 CF 1,33 FCF 108° [9]	0,65 [12]	0,63	—
…F$_3$	CJ 2,122 CF 1,328 FCF 108,3° [16]	0,92 [12]	0,82	—
…lBr$_3$	CCl (1,76) CBr (1,93) BrCBr (109°28′)	0,2 [17]	0,19	—
…l$_2$Br$_2$	CCCl 1,75 CBr 1,93 ClCCl (109°28′) BrB… 3,15 [16]	0,25 [17]	0,16	—
…l$_3$Br	Cl (1,76) CBr 1,93 ClCBr 109,5° [19]	0,21 [17]	0,19	0,61—0,57

* Во втором столбце таблицы приведены длины связей с тремя и двумя десятич…ыми знаками. В первом случае длина связи определена с точностью от 0,001 до …01 Å, а валентные углы — с точностью от 1′ до 1°. Когда приведено два десятич…ых знака, межатомные расстояния определены с точностью около 0,02 Å, а валент…ые углы — с точностью от 1° до 2°. Вместо валентных углов иногда приводятся, …к же как и в источниках, из которых заимствованы данные, межатомные рассто…ния, позволяющие вычислить эти углы. В строке для CH_2ClF θ означает угол меж… связью C — Cl и проекцией связей C — H на плоскость симметрии. В скобки за…ючены значения межатомных расстояний и валентных углов, принятые автором …стоящей работы на основании тех или иных соображений. В частности, для …HCl_2F принят HCF, как в CHF_3; для $CHClF_2$ принят HCCl, как в $CHCl_3$; для …H_2ClF принят HCH, как в CH_2Cl_2 и CH_2F_2 (среднее); для CBr_2F_2 приняты CBr и BrCBr, …к в CBr_3F, и CF и FCF, как в CBr_3F (см. продолжение прим. на стр. 424).

в метане достигает 1,97 D. Квантово-статистическая оценка, предпринятая Глейзер и Рейссом [6], привела к дипольному моменту C^+H^- 2,8 D, хотя, как подчеркива авторы этой работы, полученную ими цифру ни в коем случае нельзя считать наде ной.

При расчете дипольных моментов галогенметанов, вследствие трудности кванто механической обработки, Смит и соавторы [7] прибегли к «полуклассической моде и к полуэмпирическому расчетному методу. Ими принято, что дипольный момент свя вызван индуктивным эффектом и может быть представлен как результат локали ции на атомных ядрах, участвующих в данной связи, равных по величине, но проти положных по знаку электронных зарядов. Тогда произведение такого заряда на дли связи даст ее дипольный момент. При расчете из различных источников заимст ются данные о составляющих (вдоль линии связей) поляризуемости пары валентн электронов, о взаимном экранировании электронов в валентных оболочках атом и о ковалентных радиусах. Еще одна вспомогательная величина вычисляется из э периментальных значений дипольных моментов моногалогенметанов. Кроме то Смит и соавторы ведут расчет, исходя из трех, по их мнению, возможных значен дипольного момента связи С — Н, а именно +0,3; 0 и —0,3 D. Простоты ради авто принимают во всех галогенметанах длины связей такими же, как и в моногалоге метанах, а валентные углы — тетраэдрическими. Последнее предположение мож повести очевидно к значительным ошибкам при расчете. Данные Смита и соавтор приведены в последнем столбце табл. 1. Хотя они отличаются от эксперименталь определенных дипольных моментов смешанных галогенметанов приблизительно 0,5 D, сами авторы полагают, что здесь имеется в целом прекрасное соответствие и сих пор считают ([3], стр. 185) результаты Смита и соавторов лучшим теоретическ расчетом дипольных моментов галогенметанов.

Расчетная схема

В отличие от рассмотренной «полуклассической» схемы, предлагаемы нами способ расчета дипольных моментов галогенметанов (а в принци и более сложных молекул) является лишь уточнением классического м тода, сводящегося к нахождению векторной суммы дипольных момент отдельных связей. В качестве стандартного дипольного момента μ^0_C связи С — Х, представляющего собою векторную сумму индуктивног ковалентного и атомного диполей (или их составляющих), берем дипол ный момент двух-σ-электронной связи С — Х, как в CX_4. Для связей в дру гих молекулах вводим [8] поправку на отклонение электронного заря данной связи от двух электронов, так как в зависимости от электроотрица тельности атомов происходит такое распределение электронных зарядо что одни связи (возьмем только σ-связи) имеют менее, а другие более дву электронов. Обозначим разницу между зарядом данной связи С — Х двумя электронами через $A_{CX} - 2$. Так как естественно считать, что з ряд $A_{CX} - 2$ распределяется равномерно по всей связи С — Х, а это экв валентно его перемещению на половину межатомного расстояния С — Х дипольный момент μ_{CX} этой связи выразится уравнением

$$\mu_{CX} = \mu^0_{CX} + (A_{CX} - 2)\frac{l_{CX}}{2}\cdot 4{,}8, \qquad (2$$

где l_{CX} — длина связи С — Х, а множитель 4,8 введен для выражени $(A_{CX} - 2)\frac{l_{CX}}{2}$ в дебаях, поскольку $A_{CX} - 2$ рассчитывается в электрона а l_{CX} — в ангстремах.

В столбце опытных дипольных моментов цифра с тремя десятичными знака соответствует определениям, выполненным с точностью ~ 0,010 D, а цифры двумя или одним десятичным знаком соответствуют точности от 0,02 до 0,2 D. предпоследнем столбце таблицы в скобки заключены значения дипольных моменто использованные в настоящей работе для расчета электроотрицательностей атомов стандартных дипольных моментов связей. Остальные значения рассчитаны по фо мулам, предложенным в настоящей работе. В последнем столбце в скобки заключе ны значения, использованные Смитом и соавторами в их расчетах вспомогательны величин. В остальных случаях указано два значения: первое соответствует принятом $\mu_{C^-H^+} = 0{,}3$ D, а второе $\mu_{C^+H^-} = 0{,}3$ D.

Так как [1]

$$A_{CX} = 1 + \frac{4E_X}{\Sigma E}, \qquad (3)$$

де E_X — электроотрицательность атома X, а ΣE — сумма электроотри-ательностей всех четырех атомов, соединенных с углеродом, то

$$\mu_{CX} = \mu^0_{CX} + 2{,}4 l_{CX} \left(\frac{4E_X}{\Sigma E} - 1 \right). \qquad (4)$$

альнейший расчет дипольных моментов галогенметанов производится о обычной аддитивной схеме. Суммируя дипольные моменты связей соответствии с рисунком, после элементарных преобразований получим ля расчета дипольных моментов молекул CY_3X, CY_2X_2 и CYX_3 следу-щие формулы:

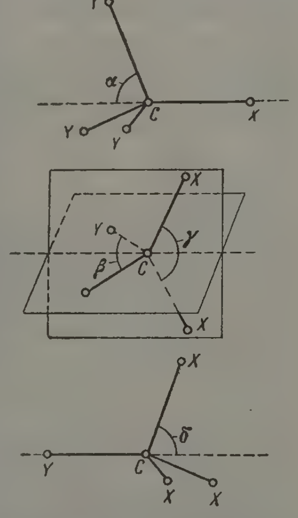
$$p_{CY_3X} = \mu^0_{CX} - 3\mu^0_{CY} \cos\alpha + 7{,}2\,(l_{CY} \cos\alpha + l_{CX}) \frac{E_X - E_Y}{E_X + 3E_Y}; \qquad (5)$$

$$p_{CY_2X_2} = 2\mu^0_{CX} \cos\frac{\gamma}{2} - 2\mu^0_{CY} \cos\frac{\beta}{2} + 4{,}8 \left(l_{CY} \cos\frac{\beta}{2} + l_{CX} \cos\frac{\gamma}{2} \right) \frac{E_X - E_Y}{E_X + E_Y}; \qquad (6)$$

$$p_{CYX_3} = 3\mu^0_{CX} \cos\delta - \mu^0_{CY} + 7{,}2\,(l_{CY} + l_{CX} \cos\delta) \frac{E_X - E_Y}{3E_X + E_Y}. \qquad (7)$$

ормулы написаны таким образом, что вычисление удобно вести при $_X > E_Y$.

Когда $Y = H$, электроотрицательность которого $E_H = 1$, уравнения)—(7) позволяют, если известны дипольные моменты и геометрические араметры молекул CH_3X, CH_2X_2 и CHX_3, рас-итать E_X, μ^0_{CH} и μ^0_{CX}. Необходимые для рас-ета данные представлены в табл. 1. Как идно из нее, подобный расчет нет смысла про-одить для Br и J вследствие ненадежности анных о геометрии молекул CH_2Br_2, CH_2J_2 и HJ_3. Кроме того, дипольные моменты двух оследних молекул определены в растворе и не ень надежными методами (что указано зна-ом вопроса). Данные для соединений фтора овольно противоречивы. В первую очередь о относится к углу HCH в CH_3F (см. [9]), также к дипольным моментам CH_2F_2 и CHF_3. действительно, расчеты E_F, μ^0_{CH} и μ^0_{CF} по дан-ым для соединений фтора не приводят к убе-ительным результатам. Остаются, таким об-азом, соединения хлора. Подставляя таблич-ые данные (для дипольного момента $CHCl_3$, ерем усредненное значение) в уравнения (5)—) и решая их совместно, находим E_{Cl}, μ^0_{CH} μ^0_{CCl}. Для расчета E_F и μ^0_{CF} необходимы толь-о два уравнения, имея в виду, что значение $_{CH}$ уже получено. Так как данные для CH_2F_2 редставляются наименее надежными, совместно ешаем уравнения (5) и (7) для CH_3F и CHF_3 среднив значения геометрических параметров олекулы CH_3F и отдав предпочтение одному, по-видимому, более надежному начению дипольного момента CHF_3). Точно таким же методом из данных ля CH_3Br и $CHBr_3$ находим E_{Br} и μ^0_{CBr}. Для нахождения E_J и μ^0_{CJ} у нас меется только одно уравнение, получаемое подстановкой в (5) данных



К выводу формул (5)—(7). Вектор результирующего дипольного момента молекулы направлен вдоль пунктирной линии, проходящей через атом углерода

для CH_3J. Так как $\mu^0_{CBr} > \mu^0_{CCl}$, логично предположить, что $\mu^0_{CJ} \geqslant \mu^0_{CBr}$, но $\mu^0_{CJ} \leqslant \mu^0_{CBr} + 2(\mu^0_{CBr} - \mu^0_{CCl})$. Тогда

$$\mu^0_{CJ} = (2\mu^0_{CBr} - \mu^0_{CCl}) \pm (\mu^0_{CBr} - \mu^0_{CCl}).$$

При помощи определенного таким образом значения μ^0_{CJ} найдем E_J. По лученные результаты сведены в табл. 2. Для всех связей положительны конец диполя μ^0_{CX} направлен к углероду.

Таблица 2

Электроотрицательности галогенов и дипольные моменты стандартных связей углерода с водородом и галогенами

X =	H	F	Cl	Br	J
E_X	(1,00)	1,327	1,471	1,333	1,20±0,06
μ^0_{CX}	2,46	3,26	2,60	2,84	3,08∓0,24

Обсуждение результатов

При расчете E_{Cl}, μ^0_{CH} и μ^0_{CCl} было использовано 13 экспериментальных параметров, имеющих те или иные абсолютные ошибки измерения. Влияние последних на полученные результаты поясним на одном примере. В результате усреднения имеем $p_{CHCl_3} = 1,035 \pm 0,015$. Учитыва эти значения абсолютных ошибок, мы получим $E_{Cl} = 1,47 \pm 0,03$, $\mu^0_{CH} = 2,46 \mp 0,60$ и $\mu^0_{CCl} = 2,60 \mp 0,67$. При расчете E_F и μ^0_{CF} использован уже 21 параметр и еще значение μ^0_{CH}. Если мы примем во внимание только значение ошибок при расчете последней величины, т получим $E_F = 1,327 \pm 0,012$ и $\mu^0_{CF} = 3,26 \mp 0,56$. Несомненно, что пр расчете всех этих величин происходит взаимная компенсация влияни абсолютных ошибок экспериментально определенных параметров. Однак нельзя сказать заранее, при какой комбинации известных параметров компенсация происходит таким образом, что получается лучшее приближени к действительности. Это можно установить только путем применени данных, вычисленных по той или иной схеме, к расчету дипольных моментов галогенметанов, определенных наиболее надежно, т. е. в газовой фаз или в жидкой фазе и в растворе методами радиоспектроскопии (см. [17]).

По данным табл. 2, пользуясь уравнением (4), а большей частью сраз формулами (5) — (7), рассчитаны дипольные моменты большого числа галогенметанов (табл. 1). Сравнение с результатами опытного определени показывает, что между двумя рядами величин соответствие вполне удовлетворительное и, во всяком случае, значительно более удовлетворительное, чем у Смита и соавторов. Если не считать строк для CH_2J_2 и CHJ то для остальных 14 случаев расхождение в среднем составляет 0,064 D. Для CBr_3F оно достигает 0,17 D. Однако из табличных межатомных расстояний мы найдем угол BrCBr, равным 113°48′ и угол BrCF, равным 106°34 что несколько сомнительно. Поэтому уравнение (5) для CBr_3F после подстановки в него из табл. 1 и 2 всех значений, кроме cos α, целесообраз использовать для расчета угла BrCF. Мы найдем таким путем, что он равен 108°52,5′, а угол BrCBr равен 110°4′. Точно так же для угла ClC в CCl_3F получим, приняв $p_{CCl_3F} = 0,45\,D$, более правдоподобное значени 108°23′, а в $CHClF_2$ для FCF и ClCF 109°40′. Таким образом, открывает новая возможность расчета валентных углов в галогенметанах, а наверно и в более сложных молекулах.

Результаты расчетов дипольных моментов галогенметанов определени говорят в пользу предложенной расчетной схемы и данных табл. Такое подтверждение этих данных тем более необходимо, что некотор

з них кажутся весьма необычными. Так, если значение E_{Cl} близко общепринятым 1,39—1,43 (см. [1]), а E_{Br} и E_J хорошо с ними согла-уются (E_{Br} принимают от 1,29 до 1,37, а E_J от 1,15 до 1,24), то для E_F нами получена очень низкая величина (принимают 1,77—2,31)*. Найденное значение μ^0_{CH} хотя и необычно, но находится в определенном соответствии с упомянутыми ранее оценочными расчетами Коулсона Глейзера — Рейсса. Ничего нет удивительного в том, что μ^0_{CX} галоге-ов выше, чем μ^0_{CH}, однако и здесь μ^0_{CF} имеет значение, которое нельзя ыло ожидать, принимая во внимание положение фтора в ряду галоге-ов. Объяснение этих аномалий следует оставить до времени, когда опрос об электроотрицательности фтора будет изучен более основатель-о**.

Из наших формул следует, что, например, в ряду CH_4, CH_3F, CH_2F_2, CHF_3, CF_4 электронные заряды как связей C—H, так и связей C—F долж-ы уменьшаться. Казалось бы, при этом длина связей должна увеличи-аться, тогда как известно (ср. табл. 1), что она в том же направлении меньшается. До сих пор для этого факта еще не предложено убедитель-ого объяснения. Можно предположить, что с увеличением числа атомов алогена в молекуле валентные силы постепенно уступают место централь-ым силам, и невалентное взаимодействие атомов, ведущее к стягиванию межатомных расстояний, приобретает все большее значение. Такое пред-оложение может служить в качестве рабочей гипотезы, тем более что в го пользу говорит существование таких соединений, как H_4F_4, ClF_3, Cl_3 и т. п. Об уменьшении электронных зарядов связей C—H при пере-оде от CH_3X к CHX_3 свидетельствует, например, тот факт, что энергия ктивации реакций $CH_3\cdot + RH \rightarrow CH_4 + R\cdot$ для CH_3Cl составляет [22] ,4 ± 0,3 *ккал/моль*, для CH_2Cl_2 7,2 ± 0,3 и для $CHCl_3$ 5,8 ± 0,3 (по дру-им данным 6,8) *ккал/моль*. Такая же картина наблюдается для CH_3F CH_2F_2, для CH_3Br и CH_2Br_2 (для CHF_3 и $CHBr_3$ данных нет). А как пока-ал автор [23], энергия активации подобных реакций изменяется парал-ельно изменению σ-электронных зарядов связей C—H, разрывающихся о время реакции.

Выводы

Классическая аддитивная схема в применении к расчету дипольных моментов галогенметанов дает вполне удовлетворительные результаты, сли дипольные моменты отдельных связей вычислять по предложенной втором формуле (4), учитывающей зависимость величины электронных арядов связей от электроотрицательностей атомов. Рассчитаны электро-трицательности галогенов и дипольные моменты стандартных (двух-лектронных) связей углерода с водородом и галогенами.

Академия наук СССР
Институт истории естествознания
и техники

Поступила
19.VII. 1957

* Исходя из соотношения между частотами валентных колебаний связей C — H их электронными зарядами [20], нами по литературным данным о частотах колебаний вязей C— H в C_2H_6, CH_3OH, CH_3SH и CH_3NH_2 были найдены электроотрицатель-ости углерода $E_C = 1{,}180$, кислорода $E_O = 1{,}582$, серы $E_S = 1{,}145$ и азота $E_N = 1{,}444$ против $E_C = 1{,}18$—1,20, $E_O = 1{,}59$—2,03, $E_S = 1{,}18$—1,30 и $E_N = 1{,}39$—1,71 других авторов [1]. Несомненная близость между всеми (кроме фтора) значениями лектроотрицательностей атомов, полученными из соотношений, в которые входят лектронные заряды связей, и данными других авторов позволяет считать, что их таб-ицы электроотрицательностей могут быть также использованы при расчетах элек-ронных зарядов связей. Следует только исключить завышенные значения электро-трицательностей кислорода, серы и азота в таблице Б. В. Некрасова. (Примечание т 3.IX.1958).

** Укажем только на явную параллель между нашими значениями E_X и следую-щими данными [21] о сродстве к электрону галогенов: Cl 87, F и Br 81 и J 72 *ккал/моль*.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 11, 1345, 1956; Ж. физ. хими 31, 501, 1957.
2. C. A. Coulson, Valence, Oxford, 1953, стр. 207.
3. J. W. Smith, Electric Dipole Moments, Lnd., 1955, стр. 101.
4. G. W. Wheland, Resonance in Organic Chemistry, N. Y., 1955, стр. 20
5. C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc., 38, 433, 1942.
6. H. Glazer, H. Reiss, J. Chem. Phys., 23, 937, 1955.
7. R. P. Smith, T. Ree, J. L. Magee, H. Eyring, J. Amer. Chem Soc., 73, 2263, 1951.
8. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. № 12, 1435, 1956.
9. В. Горди, В. Смит, Р. Трамбарулo, Радиоспектроскопия, Госте теоретиздат, М., 1955, Приложение.
10. R. L. Livingston, Ann. Rev. Phys. Chem., 5, 397, 1954.
11. D. R. Lide, J. Amer. Chem. Soc., 74, 3548, 1952.
12. A. Di Giacomo, C. P. Smyth, J. Amer. Chem. Soc., 77, 774, 1955.
13. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie.. 6. Aufl., I. Bd., Berlin — Göttingen — Heidelberg, 1951.
14. A. D. Buckingham, R. J. W. Le Fèvre, J. Chem. Soc., 3432, 195
15. P. W. Allen, L. E. Sutton, Acta cryst., 3, 46, 1950.
16. Ссылка [4], стр. 696 и сл.
17. R. C. Miller, C. P. Smyth, J. Chem. Phys., 24, 814, 1956.
18. N. Muller, J. Amer. Chem. Soc., 75, 860, 1953.
19. Л. В. Вилков, Некоторые закономерности в изменении длин связей углерод-галоген. (Электронографическое исследование...), Автореферат канд. диссертаци М., 1957, стр. 5.
20. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 6, 771, 1958.
21. E. Wicke, в Сб. Aktuelle Probleme der physikalischen Chemie, Berlin, 195 стр. 108.
22. A. F. Trotman-Dickenson, Gas Kinetics, Lnd., 1955, стр. 202.
23. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 5, 554, 1957.

ELECTRONEGATIVITIES OF HALOGENS AND THE DIPOLE MOMENTS OF HALOGENATED METHANES

G. V. Bykov (Moscow)

Summary

For calculating the dipole moments of bonds equation (4) has been proposed taking int account the dependence of the electronic charges of the bonds on the electronegativitie of the atoms. The electronegativities of the halogens and the dipole moments of stan dard (two electron) carbon-hydrogen and carbon-halogen bonds (Table 2) have been cal culated. As illustrated on 14 halogenomethanes (Tablel 1) the proposed method of calcu lating the dipole moments of molecules leads to good results. The same method o attack may be applied in correcting values for the valency angles in halogenomethanes

---

О РОЛИ ВОДНОЙ ФАЗЫ В ПРОЦЕССЕ ЭМУЛЬСИОННОГО ОКИСЛЕНИЯ ИЗОПРОПИЛБЕНЗОЛА

Р. В. Кучер и М. А. Ковбуз

Реакция окисления изопропилбензола (кумола) является важной для ромышленности, поскольку ее основной продукт — гидроперекись — является сырьем для получения фенола и ацетона [1]. Поэтому очень важными вляются исследования скорости процесса, а также и конечного выхода елевого продукта для их повышения.

Обычно в случае жидкофазного окисления углеводородов выход конечого продукта достигает определенной величины, не превышающей 50% 2]. При окислении кумола превращение углеводорода в гидроперекись остигает 50 мол.% [3]. Конечная концентрация гидроперекиси определяется не термодинамическим равновесием, а соотношением скоростей ротекания отдельных последовательных стадий реакции.

Поиски наиболее благоприятных условий для протекания автоокислеия изопропилбензола привели к разработке метода окисления кумола эмульсионных системах. Так, еще в 1950 г. было найдено [4], что приутствие водной фазы сильно влияет на скорость окисления кумола. ервостепенное значение имеет pH водной фазы, интенсивность перемеивания и другие факторы. В литературе [5, 6] приводятся результаты сследования эмульсионного окисления n-цимола, причем было показано, то удовлетворительная скорость накопления гидроперекиси (более 1% час) имеет место при температуре 85° С.

В одной из предыдущих наших работ [7] указывалось, что роль водной азы при окислении кумола в эмульсии является весьма существенной. рименение эмульсии открывает возможность протекания отдельных тадий реакции в водной фазе. Одновременно выход гидроперекиси овышается до 80—90%.

Разработка проблем, касающихся эмульсионного окисления углеводородов, начата только в последнее время. Работы в этой области меют пока эмпирический характер. Таким образом, возникает вопрос теоретическом обосновании роли водной фазы при окислении углеводороов в эмульсиях. Нам кажется, что наибольшего внимания заслуживает опытка толкования роли водной фазы с точки зрения теории макроскопиеских стадий цепных процессов и особой роли начального периода реакции. та теория развивается в работах Н. М. Эмануэля [2, 8]. Было показано а ряде примеров, что в случае цепных процессов в начальный период проекает реакция, которая, быстро оканчиваясь, приводит к образованию родукта, который инициирует дальнейшую стадию процесса. Таким обазом, макроскопические стадии реакции разделяются по времени, и мож-о повышать выход целевого продукта путем искусственного воспроизедения начальной макроскопической стадии реакции.

При эмульсионном окислении углеводородов в связи с увеличением ыхода гидроперекиси возникает вопрос о макроскопических стадиях еакции и их воспроизведении. Здесь, вследствие гетерогенности реакцинной системы, может иметь место разделение отдельных макростадий еакции не только во времени, но и по фазам. Этот вопрос может быть высснен только при помощи изучения влияния соотношения фаз, электролит-

ного состава водной фазы, а также по нарушению эмульсионного окисл ния на той или иной стадии процесса путем отбора водной фазы и дальне шего наблюдения за реакцией. И наоборот, мы можем нарушать введени водной фазы на той или иной стадии процесс окисления углеводорода гомогенной жидкой фазе. Результаты таких опытов и их толкован составляют предмет настоящей статьи.

Экспериментальная часть

Окислению подвергался технический изопропилбензол после сернокислотнс далее щелочной очистки и перегонки над металлическим натрием. Сильное перем шивание в термостатированном реакторе (трехгорлая колба), куда барботиров кислород, осуществлялось рециклической мешалкой на ртутном затворе. Через опр деленные промежутки времени отбирались пробы (1 *мл*) и анализировались на с держание гидроперекиси. Анализ проводился йодометрическим микрометодом [с использованием потенциометрического титрования.

Окисление велось в эмульсии нестабилизированной никакими эмульг торами. Эмульсии готовились путем введения в реакционную массу водной фа: определенного электролитного состава и pH в количестве, которое требовалось д достижения определенного соотношения фаз (углеводород: водная фаза). При пр ведении процесса в эмульсии содержание гидроперекиси кроме олеофазы контрол ровалось также в водной фазе.

Электролитный состав водной фазы и прежд всего ее щелочность оказывают значительное влияние на скорость пр

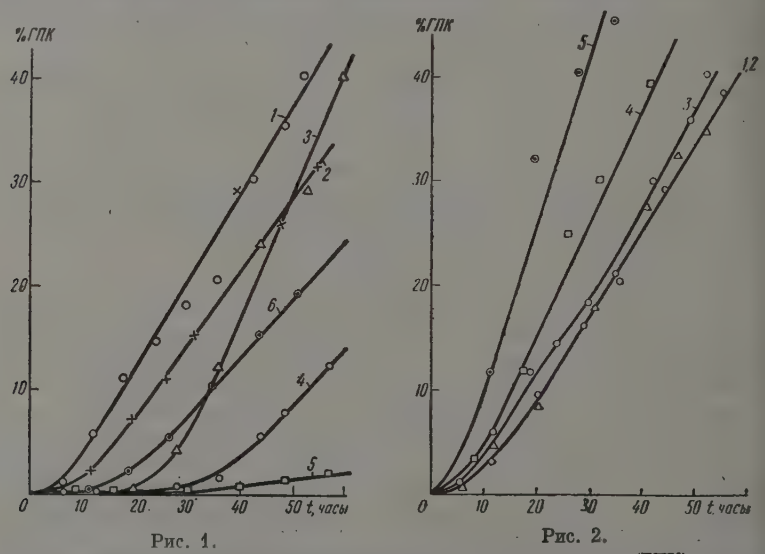


Рис. 1. Рис. 2.

Рис. 1. Кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) при оки лении кумола в эмульсии (соотношение фаз 1 : 4) с водной фазой при 90°С *1* — 0,1 Na_2CO_3; *2* — 0,1 *N* NaOH; *3* — 1 *N* Na_2CO_3; *4* — 0,05 *N* Na_2CO_3; *5* — дистиллированна вода; *6* — в отсутствии водной фазы

Рис. 2. Кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) при окислени кумола при 90°С в эмульсиях с соотношением фаз (кумол : водная фаза) : *1* — 2 : *2* — 1 : 1; *3* — 1 : 4; *4* — 1 : 8; *5* — 1 : 12 (водная фаза — 0,1 *N* Na_2CO_3.)

цесса эмульсионного окисления изопропилбензола. В проведенных нам опытах мы ограничились только нейтральной и щелочной водной фазой так как присутствие кислоты полностью подавляет процесс окисления Мы исследовали влияние различного содержания в водной фазе соды щелочи при постоянном соотношении фаз (1 : 4) на скорость накоплени гидроперекиси. Кроме того, кумол окислялся также в присутствии дистил лированной воды без всяких электролитных добавок.

Как показали результаты проведенных нами опытов (рис. 1), при про-
дении процесса в эмульсии мы можем путем изменения щелочности вод-
ой фазы добиться значительного увеличения скорости процесса и сокра-
ения индукционного периода. Лучшие результаты дает применение в
ачестве водной фазы 0,1 N раствора соды (pH 9,9). В этом случае прак-
ически отсутствует индукционный период, и скорость процесса примерно
1,5 раза больше, чем при окислении в гомогенной жидкой фазе. Даль-
ейшее увеличение щелочности водной фазы путем введения большего
оличества соды (1 *г-экв/л*) хотя и сохраняет удовлетворительную скорость
акопления гидроперекиси кумола, однако значительно затягивает ин-
укционный период реакции. Уменьшение содержания соды в водной фазе
о 0,05 *г-экв/л*) приводит к ухудшению развития процесса. Совсем подав-
яется реакция при переходе от ще-
очной водной фазы к нейтральной
истиллированная вода). В этом слу-
ае гидроперекись практически не на-
апливается в ходе реакции.

При создании сильно щелочной
реды с значениями pH порядка ~13
утем введения едкого натра в коли-
естве 0,1 *г-экв/л* хотя и сохраняется
довлетворительная скорость процесса,
днако конечный выход гидроперекиси
и становится ниже, чем в присутствии
оды, где кривые накопления гидропе-
екиси кумола доходят до 85% гидро-
ерекиси.

Соотношение фаз также
казывает заметное влияние на течение
роцесса эмульсионного окисления ку-
ола. Это подтверждается нашими
пытами, в которых соотношение фаз
енялось от 2:1 до 1:12. Результаты
тих опытов при 90°C приведены на
ис. 2. Мы видим, что при эмульсион-
ом окислении индукционный период
меньшается. При соотношении фаз
:1 он составляет 5 час., а при даль-
ейшем увеличении количества водной
азы в реакционной массе окисление
роходит практически без периода индукции. С увеличением относитель-
ого содержания водной фазы в системе возрастает также скорость на-
опления гидроперекиси кумола.

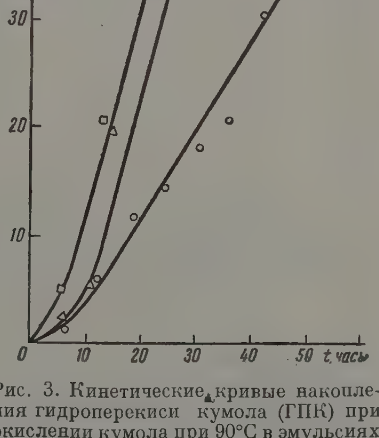


Рис. 3. Кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) при окислении кумола при 90°C в эмульсиях (1 : 4) с водной фазой (0,1 N Na_2CO_3): *1* — ранее не использованной; *2* — однократно использованной и *3* — двукратно использованной

Все это говорит о том, что водная фаза с pH 9,9 оказывает при эмуль-
ионном окислении изопропилбензола значительное стимулирующее дей-
твие на скорость реакции. Отметим также, что подобная картина влияния
одной фазы имеет место и при другом ее составе, что наблюдалось нами
опытах, проведенных с введением в начале реакции водной фазы, содер-
ащей 0,1 N раствор NaOH (pH~13). Таким, образом, водная фаза яв-
яется весьма существенным фактором при окислении углеводородов в
мульсиях, причем введение ее меняет скорость процесса и, по-видимому,
акже механизм его отдельных стадий.

Многократное использование водной фазы
ри окислении изопропилбензола в эмульсии может приводить к различ-
ым результатам. Во-первых, если водная фаза стимулирует реакцию
кисления только благодаря отмыванию создающихся при течении про-
есса ингибиторов (например, кислот или фенола), то в этом случае сле-
овало бы ожидать некоторого тормозящего действия на процесс. Во-вто-

рых, использованная в реакции водная фаза уже содержит некоторо количество гидроперекиси (около 1%) и, таким образом, может иниции ровать процесс в начальной стадии. Изучение этого вопроса поможет, не сомненно, в значительной мере выяснить роль водной фазы при эмульсион ном окислении углеводородов. Поэтому мы провели ряд опытов по окисле нию кумола в эмульсиях с применением водной фазы, которая уже исполь зовалась при эмульсионном окислении этого углеводорода.

Результаты этих опытов (рис. 3) показывают, что водная фаза (0,1 сода при соотношении фаз 1 : 4), которая уже использовалась в процесс эмульсионного окисления кумола, не приобретает ингибирующих свойств Скорость реакции возрастает по срав нению со свежим раствором 0,1 соды. В присутствии однократно ис пользованной водной фазы наблю дается лучшее течение процесса п сравнению со «свежей» водной фазой т. е. увеличивается скорость реакции Это явление также заметно, если про цесс проводить в присутствии водно фазы, использованной дважды процессе эмульсионного окисления Индукционный период в этом случа исчезает, и скорость процесса при это остается такой же, как и в предыду щем случае.

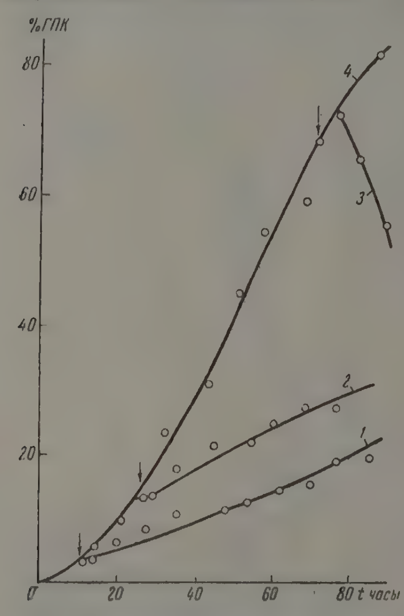


Рис. 4. Кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) при окислении кумола при 90°С: *1* — в эмульсии (1:1). *2*, *3*, *4* — при отбирании водной фазы

Из приведенных опытов приходи к заключению, что водная фаза процессе окисления не приобретае ингибирующих свойств, т. е. ее рол не может быть сведена только к от мыванию ингибитора, возникающег при течении реакции. Наоборот, общем отмечаем даже инициирующе действие использованной водной фа зы, являющееся следствием неболь шого содержания в ней гидропере киси.

О т б и р а н и е и д о б а в л н и е в о д н о й ф а з ы по ход реакции окисления кумола такж должно оказывать влияние на течение реакции. Если водную фазу уд лить из реакционной эмульсии на той или иной стадии процесса, это может привести к разным последствиям. Во-первых, реакция мож после этого продолжаться с прежней скоростью. В этом случае стимули рующее действие водной фазы заключалось бы в каком-то «начально толчке» реакции, и удаление ее по ходу процесса не будет изменять е течения. Во-вторых, после удаления водной фазы на определенном эта реакции скорость последней может понизиться до скорости накоплен гидроперекиси в гомогенной жидкой фазе. При этом следует также ож дать понижения конечного выхода гидроперекиси от 85 до 50 и ниже. С целью выяснения этого вопроса нами были проведен соответствующие опыты, результаты которых представлены рис. 4.

В этих опытах реакция проводилась в эмульсии до определенного с держания гидроперекиси кумола, а потом водная фаза отделялась, оле фаза промывалась небольшим количеством дистиллированной воды, дальше реакция проводилась в гомогенной жидкой фазе. Полученные т ким путем кинетические кривые говорят о том, что в случае отделени

дной фазы при содержании гидроперекиси кумола около 4 или 14% акция продолжает идти, но скорость ее значительно уменьшается. ри этом за довольно большой промежуток времени (100 час.) нам не алось получить выхода гидроперекиси, достигающего даже 40%. Зна- т, удаление водной фазы не только тормозит реакцию, но и уменьшает ход гидроперекиси. Понижение конечного выхода гидроперекиси еще лее заметно, если удаление водной фазы проводить к концу реакции, гда выход гидроперекиси достиг уже 68%. В этом случае процесс не лько не идет дальше, а наоборот, гидроперекись начинает разлагаться, ее содержание в реакционной массе уменьшается.

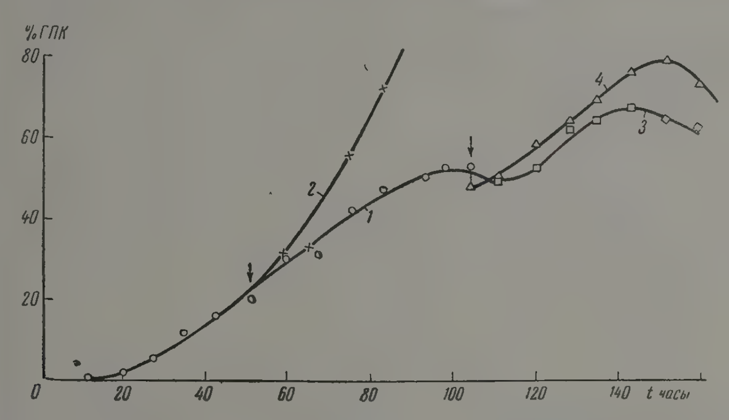


Рис. 5. Кинетические кривые накопления гидроперекиси кумола (ГПК) при окислении кумола при 90°С: *1* — в гомогенной жидкой фазе, *2*, *3* — при введении водной фазы без промывания и *4* — после промывания 0,1 *N* содой

В этих опытах проявляется роль водной фазы как фактора, обусловли- ющего обновление реакционной системы в процессе окисления кумола, азывающего непрерывное воздействие на систему, а не дающего только ачальный толчок». Удаление водной фазы приводит, по-видимому, к коплению в реакционной смеси ингибирующих примесей, аналогично му, как это имеет место при окислении в гомогенной жидкой фазе.

Обновляющее действие водной фазы видно также из опытов по введе- ю 0,1 *N* раствора соды в соотношении 1 : 1 по ходу реакции (рис. 5). осле введения водной фазы в процессе жидкофазного окисления в гомо- нной фазе при содержании гидроперекиси около 20% реакция заметно коряется и течет в дальнейшем со скоростью, соответствующей окисле- ю в эмульсии при данном соотношении фаз. Конечный выход гидропере- си также растет после введения водной фазы. Так мы достигли выхода оло 70% гидроперекиси кумола после введения водной фазы при 20% держании гидроперекиси.

Нарушение системы водной фазой в конце реак- и и. В связи с тем, что введение водной фазы по ходу гомогенного жидко- зного окисления кумола увеличивает скорость процесса, а также и нечный выход гидроперекиси, очень интересно было нарушить систему дной фазой в конце реакции, т. е. в то время, когда накопление гидро- рекиси при окислении в гомогенной жидкой фазе достигло уже предель- го выхода гидроперекиси. В таком состоянии процесс уже фактически лностью заторможен. При таком нарушении системы опять можно ожи- ть двоякого поведения реакционной смеси. Во-первых, поскольку вод- я фаза содействует повышению выхода гидроперекиси, можно ожидать, о реакция пойдет дальше и конечный выход ее, таким образом, заметно

повысится. Вторая возможность поведения системы заключается в том, ч
несмотря на нарушение системы, реакция окисления дальше не пойд
и начнется процесс разложения гидроперекиси.

Мы попытались нарушить конечную реакционную систему водной фа
(0,1 N раствор соды в соотношении фаз 1 : 4). Такой опыт мы провели про
введением водной фазы в реакционную систему, а также после предва
тельного двухкратного промывания ее 0,1 N раствором соды. Опыт с п
мыванием мы делали потому, что промывка содой может отмыть содер
щийся в системе ингибитор (например, кислые соли).

Результаты этих опытов (рис. 5) свидетельствуют о том, что в то
в другом случае введение соды в конце реакции имеет следствием дальн
шее течение реакции, т. е. процесс как будто растормаживается. Нез
чительное уменьшение содержания гидроперекиси после отмывания с
темы содой является следствием частичного вымывания при этом гид
перекиси. Промывание реакционной системы все же действует полож
тельно, так как в этом случае при дальнейшем окислении в присутств
водной фазы мы получаем более высокий выход гидроперекиси.

В результате этих опытов приходим к заключению, что обновляющ
роль водной фазы проявляется не только при введении ее по ходу ре
ции, но щелочная водная фаза способна «растормозить» процесс в кон
реакции, стимулируя дальнейшее ее течение со значительным повышени
конечного выхода гидроперекиси.

Обсуждение результатов

Результаты всех приведенных выше опытов говорят о том, что водн
фаза в процессе эмульсионного окисления кумола является весьма су
ственным кинетическим фактором, увеличивающим скорость реакции
также и конечный выход гидроперекиси. Объяснение этому можно най
если учесть, что наличие водной фазы в реакционной системе открыва
возможность протекания реакции именно в водной среде.

Как известно, реакция окисления углеводородов принадлежит к ц
ным процессам с так называемым вырожденным разветвлением. После
нее осуществляется за счет реакции распада продукта реакции — гид
перекиси

$$ROOH \rightarrow R\dot{O} + \dot{O}H,$$

которая, образуя свободные радикалы, дает начало новым цепям. Так н
эта реакция является одной из стадий процесса, то естественно, что общ
скорость процесса окисления в значительной мере будет определятьс
также скоростью термического распада гидроперекиси.

В одной из наших предыдущих работ [10] мы показали, что скорос
термического распада гидроперекиси изопропилбензола в водной сре
в присутствии 0,1 N соды в десятки раз превышает скорость разложен
ее в углеводородной среде. В то же время вследствие ограничен
растворимости в водной среде (до 1,4%) коэффициент распределения гид
перекиси между водной и кумольной фазами будет иметь очень малое зн
чение (при 20° С эта величина равняется 0,0696). В связи с этим в водн
фазе мы имеем очень быстрый распад гидроперекиси кумола при огран
ченной ее растворимости. Это может приводить к протеканию отдельн
стадий реакции в водной фазе. Таким образом, здесь возникает вопрос
топохимии отдельных стадий процесса.

Мы предложили топохимическую схему процесса эмульсионного оки
ления углеводородов [7]. Согласно этой схеме основные реакции, т.
процесс зарождения и развития цепи, протекают в водной фазе, а угл
водородная фаза является своеобразным резервуаром гидроперекиси, г
находится ее основная масса (вследствие ограниченной растворимости
водной фазе), и термическое разложение ее протекает незначительно. П

помощи этой схемы можно объяснить, например, увеличение скорости реакции при возрастании относительного содержания водной фазы при окислении в эмульсии (рис. 2). В этом случае возрастание скорости накопления гидроперекиси связано с увеличением зоны инициирования и развития цепей. Эта топохимическая схема хорошо объясняет и ряд других фактов при окислении углеводородов в эмульсиях (например, действие эмульгатора и др.).

Напомним также, что наличие водной фазы при жидкофазном окислении изопропилбензола приводит к значительному сокращению индукционного периода реакции. Это, наряду с дальнейшим увеличением скорости реакции, приводит нас к мысли об образовании водной фазой начальной макроскопической стадии реакции. Можно допустить, что эта реакция протекает именно в водной фазе. Кроме того, в присутствии водной фазы наблюдается также увеличение конечного выхода гидроперекиси. Этот факт, а также действие водной фазы при ее введении по ходу и в конце реакции, заставляют предположить об обновляющем действии водной фазы при эмульсионном окислении углеводорода. В связи с тем, что повышения конечного выхода целевого продукта цепной реакции можно добиться воспроизведением начальной макроскопической стадии по ходу процесса, и такое же действие оказывает и водная фаза, введенная, когда уже достигнут предельный выход гидроперекиси (рис. 5), приходим к заключению, что присутствие водной фазы обусловливает воспроизведение макроскопической стадии реакции, обусловливающей дальнейшее течение процесса.

Макроскопическая стадия реакции окисления углеводородов, которая имеет место благодаря присутствию водной фазы в реакционной системе, может заключаться, например, в ускорении генерирования свободных радикалов путем распада гидроперекиси при одновременном обезвреживании возникающих в реакции ингибиторов (однако при этом водная фаза не приобретает ингибирующих свойств). Так как эта стадия процесса происходит целиком, или хотя бы в значительной мере в водной фазе, то приходим к новому положению о разделении макроскопических стадий реакций не только во времени, но и по фазам, если процесс протекает в гетерогенной (эмульсионной) системе. Постоянное обновляющее действие водной фазы при окислении углеводородов в эмульсиях следует, таким образом, связывать с параллельным протеканием различных макроскопических стадий процесса, которые разделяются по фазам.

Выдвинутое нами предположение о разделении макроскопических стадий цепных реакций по фазам находится в полном согласии и развивает теорию макроскопических стадий реакций, разработанную в ряде работ Н. М. Эмануэля.

Выводы

1. Исследовано окисление изопропилбензола в эмульсиях, не стабилизированных эмульгатором при различном значении pH среды, а также в присутствии разного относительного содержания водной фазы. Показано, что оптимальная скорость процесса соответствует значению pH$\sim$10, создаваемом 0,1 N содой. Скорость процесса возрастает также при увеличении относительного содержания водной фазы в эмульсии.

2. Многократное использование водной фазы в процессе окисления не приводит к ингибированию реакции. Это говорит о том, что роль водной фазы не может быть сведена к отмыванию ингибитора при протекании реакции.

3. Удаление водной фазы по ходу реакции приводит к резкому торможению процесса и снижению выхода гидроперекиси. Наоборот, введение водной фазы по ходу реакции увеличивает скорость процесса и конечный выход гидроперекиси. Такое обновляющее действие на систему оказывает водная фаза при введении ее в конце гомогенной жидкофазной реакции, обусловливая дальнейшее течение процесса.

4. Высказано предположение, что обновляющее действие водной фаз в процессе эмульсионного окисления связано с разделением отдельны макроскопических стадий реакции по фазам. Такое параллельное проте кание макроскопических стадий приводит к непрерывному самообновле нию системы при течении процесса.

Львовский государственный университет
им. И. Франко

Поступила
19.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Д. Кружалов, П. Г. Сергеев, Хим. наука и пром-сть, № 3, 287 1956.
2. Н. М. Эмануэль, Уч. зап. МГУ, вып. 174, 50, 1954.
3. Д. К. Толопко, Докл. АН СССР, 104, 101, 1955.
4. G. P. Armstrong, R. H. Hall, D. C. Quinn, J. Chem. Soc., 566, 1950
5. G. S. Serif, C. F. Hunt, A. N. Kourns, Canad. J. Chem., 31, 1225 1953.
6. V. Veijola, P. Kirijaka, K. Helio, Suomen kem., 26, 281, 1953
7. Р. В. Кучер, Т. М. Полонський, М. О. Ковбуз, Доповіді АН УРСР, № 1, 42, 1957.
8. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, 95, 603, 1954.
9. V. R. Kokatnur, M. J. Jelling, J. Amer. Chem. Soc., 63, 1432, 1941
10. Р. В. Кучер и А. И. Юрженко, Коллоидн. ж., 18, 555, 1956.

ON THE ROLE OF THE AQUEOUS PHASE IN THE EMULSION OXIDATION OF ISOPROPYLBENZENE

R. V. Kucher and ***M. A. Kovbuz*** *(Lvov)*

Summary

The oxidation of isopropylbenzene in emulsions not stabilized by emulsifiers has bee studied at different values for the pH of the medium and for different relative aqueou phase contents. The optimum rate of the process has been shown to be at a pH of 1 brought about by 0.1 *N* soda. The rate of the process also increases on increasing th relative content of the aqueous phase in the emulsion.

Repeated use of the aqueous phase in the oxidation process did not lead to inhibitio of the reaction. This shows that the part played by the aqueous phase can not be reduce to extraction of inhibitor in the course of the reaction.

Removal of the aqueous phase leads to abrupt retardation of the reaction and to lowering in the yield of peroxides. On the contrary, introduction of the aqueous phas increases the rate of the process and the final peroxide yield. The aqueous phase exert such rejuvenating effect on the system on being introduced at the end of the homogeneou liquid phase reaction, determining the subsequent course of the process.

It has been suggested that the rejuvenating effect of the aqueous phase in the proces of oxidation in emulsions is connected with the distribution of the several macroscopi stages among the different phases. Such a parallel occurrence of the macroscopic stag leads to continuous renewal of the system in the course of the process.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

К ТЕОРИИ ЖИДКОСТНЫХ ДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ

II. ОБ ЭЛЕКТРОДАХ ВТОРОГО ТИПА

И. А. Зайденман

В предыдущих статьях [1, 2] рассматривались окислительно-восстано- ительные жидкостные диффузионные электроды, поляризуемые с фрон- альной стороны, т. е. со стороны выхода потока электролита. Этот случай редставляет интерес, главным образом, при исследовании процессов в имических источниках тока с жидкостными диффузионными электродами. ля непрерывных процессов технического электролиза интересен случай, братный первому,— электроды с протоком электролита в обратном на- равлении, или, что то же самое, жидкостные диффузионные электро- ы, поляризуемые с «тыльной» стороны. Такие электроды дают возмож- ость осуществить непрерывный вывод продуктов реакции из электроли- ических ячеек непосредственно через стенки электродов. Для краткости, дальнейшем электроды, поляризуемые с тыльной стороны, будем назы- ать электродами второго типа, а электроды поляризуемые с фронтальной тороны,— электродами первого типа.

В настоящей статье выводится общее уравнение распределения тока для лоских металлических электродов второго типа и на основании его полу- ена формула для начального наклона стационарных поляризационных ривых (вольтамперных характеристик) электродов второго типа.

Для сохранения прежних обозначений [2] при рассмотрении электродов торого типа несколько изменим систему координат, а именно, будем от- читывать координату x не от тыльной, а от фронтальной поверхности элек- рода, т. е. в направлении, обратном протоку электролита. Абсолютные начения изменений концентраций реагирующих веществ в точке x элек- рода второго типа c^x по сравнению с исходными объемными концентра- иями c^0 выразятся формулой

$$|\Delta c| = |c^x - c^0| = \frac{э}{Q}\, p \int\limits_x^L i\,dx = \frac{э}{Q}\,(I - I_x), \tag{1}$$

ткуда концентрации окислителя и восстановителя в точке x

$$c_0^x = c_0^0\left(1 + \frac{I - I_x}{I_{dk}}\right);\quad c_B^x = c_B^0\left(1 - \frac{I - I_x}{I_{da}}\right). \tag{2}$$

Подставляя (2) в основное уравнение, связывающее поляризацию φ точке x с плотностью тока i в этой же точке*:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_э\, i = pR_э j_0\left(\frac{c_B^x}{c_B^0}\, e^{\alpha\varphi/Ф} - \frac{c_0^x}{c_0^0}\, e^{-(1-\alpha)\varphi/Ф}\right), \tag{3}$$

* Уравнение (3) сохраняет свой вид, так как расположение оси Ox относительно иний электрического тока сохранено прежним.

получим

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = pR_э j_0 \left\{\left(1 - \frac{I - I_x}{I_{da}}\right) e^{\alpha\varphi/\Phi} - \left(1 + \frac{I - I_x}{I_{dк}}\right) e^{-(1-\alpha)\varphi/\Phi}\right\}, \quad (4$$

где $j_0 = j_0^0 (c_B^0)^{1-\alpha} (c_0^0)^{\alpha}$; j_0^0 — константа тока обмена для данной электродной реакции, p — периметр пор электрода, $R_э$ — погонное сопротивлени электролита в порах электрода; $\Phi = RT/nF = 25{,}6/n$ mV при 25° C $I_{da} = c_B^0 Q/э$ и $I_{dk} = c_0^0 Q/э$ — соответственно предельный анодный и катодный токи; Q — объемная скорость потока электролита через электрод э — электрохимический эквивалент окислителя (для катодного процесса или восстановителя (для анодного процесса).

Согласно закону Ома

$$I_x = p\int_0^x i\,dx = \frac{1}{R_э}\,\frac{d\varphi}{dx}. \quad (5$$

Подставляя (5) в (4), получим

$$\varphi''_{xx} = pR_э j_0 \left\{\left(1 - \frac{I}{I_{da}} + \frac{1}{R_э I_{da}}\varphi'_x\right) e^{\alpha\varphi/\Phi} - \left(1 + \frac{I}{I_{dк}} - \frac{1}{R_э I_{dк}}\varphi'_x\right) e^{-(1-\alpha)\varphi/\Phi}\right\} \quad (6$$

с краевыми условиями, вытекающими из (5):

$$\varphi'_x|_{x=0} = 0;$$

$$\varphi'_x|_{x=L} = R_э I. \quad (7$$

Уравнение (6) с краевыми условиями (7) является основным уранением, описывающим распределение потенциала [и, в силу (3), плотност тока] в электродах второго типа, справедливым на всей поляризационн кривой, от $I = 0$ до предельного тока.

Задачу о вычислении начального наклона поляризационных кривы $(\varphi)_{x=L} = P = f(I)$, т. е. величины $(dP/dI)_{I=0}$, решим методом, аналоги ным примененному в [2] к анализу уравнения (1) статьи [2]. А именн заметив, что при $I \to 0$ $\varphi \to 0$ и $|d\varphi/dx| = |R_э I_x| \leqslant |R_э I| \to 0$, разложи $\exp(\alpha\varphi/\Phi)$ и $\exp[-(1-\alpha)\varphi/\Phi]$ в ряд и, ограничившись членами перв степени относительно φ, отбросим в правой части преобразованного таки образом уравнения (6) члены, содержащие произведения $\varphi\varphi'_x$ и $I\varphi'_x$, ка бесконечно малые величины высшего порядка по сравнению с φ и [т. е. будем искать решения (6) в малой окрестности $|I| \geqslant 0$ точки $I =$ параметрической прямой I]. После проведения необходимых выкладо приходим к уравнению

$$\varphi'_{xx} - pj_0\left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dк}}\right)\varphi'_x - \frac{pR_э j_0}{\Phi}\varphi = 0, \quad ($$

которое отличается от соответствующего уравнения для электродов пе вого типа только знаком коэффициента при φ'_x.

Вводя обозначения:

$$-\frac{1}{2}pj_0\left(\frac{1}{I_{da}} + \frac{1}{I_{dк}}\right) = A;\quad A^2 + \frac{pR_э j_0}{\Phi} = B;$$

мы можем, в силу совпадения краевых условий соответствующих ура нений для электродов первого и второго типа, использовать результа

] и записать решение уравнения (8) в виде:

$$\varphi = I\frac{A\,\mathrm{sh}\,(x\sqrt{B}) + \sqrt{B}\,\mathrm{ch}\,(x\sqrt{B})}{(pj_0/\Phi)\,\mathrm{sh}\,(L\sqrt{B})}. \qquad (10)$$

сюда

$$P = (\varphi)_{x=L} = I\frac{A\,\mathrm{sh}\,(L\sqrt{B}) + \sqrt{B}\,\mathrm{ch}\,(L\sqrt{B})}{(pj_0/\Phi)\,\mathrm{sh}\,(L\sqrt{B})}; \qquad (11)$$

искомый наклон

$$\left(\frac{dP}{dI}\right)_{I=0} = \frac{P}{I} = \frac{\Phi}{pj_0}[A + \sqrt{B}\,\mathrm{cth}\,(L\sqrt{B})]. \qquad (12)$$

Подставляя значения A и B, получаем окончательную общую формулу я начального наклона поляризационной кривой жидкостного диффузиного электрода второго типа:

$$\left(\frac{dP}{dI}\right)_{I=0} = -\frac{\Phi}{2}\left(\frac{1}{I_{\text{да}}} + \frac{1}{I_{\text{дк}}}\right) +$$

$$+\sqrt{\frac{\Phi^2}{4}\left(\frac{1}{I_{\text{да}}} + \frac{1}{I_{\text{дк}}}\right)^2 + \frac{R_э\Phi}{pj_0}}\,\mathrm{cth}\left(L\sqrt{\frac{p^2j_0^2}{4}\left(\frac{1}{I_{\text{да}}} + \frac{1}{I_{\text{дк}}}\right)^2 + \frac{pR_э j_0}{\Phi}}\right). \qquad (13)$$

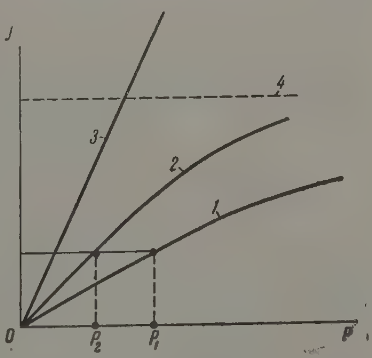
Эта формула отличается от формулы для начального наклона поляризационной кривой электрода первого типа знаком перед первым членом. ак минуса в формуле (13) означает, о на тыльной (поляризуемой) стороне сутствует концентрационная поляриция и при $j_0 \to \infty$ общая поляризация ремится к нулю.

Заметим, что для $x = 0$ из (10) едует

$$(\varphi)_{x=0} = \varphi_0 = I\sqrt{B}/(pj_0/\Phi)\,\mathrm{sh}\,(L\sqrt{B}); \qquad (14)$$

куда для наклона кривой поляризаи фронтальной поверхности электрода орого типа получаем формулу:

$$\left(\frac{d\varphi_0}{dI}\right)_{I=0} = \sqrt{\frac{\Phi^2}{4}\left(\frac{1}{I_{\text{да}}} + \frac{1}{I_{\text{дк}}}\right)^2 + \frac{R_э\Phi}{pj_0}}\,\mathrm{cosech}(L\sqrt{B}). \qquad (15)$$



1 — электрод первого типа; 2 — электрод второго типа; 3 — предельный начальный наклон; 4 — $I = I_d$.

$$p_1 - p_2 = I\Phi\left(\frac{1}{I_{\text{да}}} + \frac{1}{I_{\text{дк}}}\right)$$

Легко видеть, что эта же формула описывает начальный наклон кривой ляризации тыльной поверхности электрода первого типа. Нетрудно таке видеть, что при $Q \to \infty$, когда $I_{\text{да}} \to \infty$, и $I_{\text{дк}} \to \infty$, все формулы для электров обоих типов совпадают, т. е. электроды обоих типов имеют одну и ту е предельную поляризационную кривую. Следовательно, полученные анее [2] выводы, касающиеся связи структуры электрода с наклоном предельных кривых, справедливы для электродов обоих типов.

Схема взаимного расположения поляризационных кривых электродов рвого и второго типов приведена на рисунке.

Выводы

1. Получено общее уравнение распределения потенциала и плотнос тока в жидкостных диффузионных электродах, поляризуемых с тыльн стороны — электродах второго типа.

2. Получена формула начального наклона поляризационных крив электродов второго типа.

3. Показано, что электроды обоих типов имеют общую предельну поляризационную кривую.

Поступила
22.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. Перская, И. А. Зайденман, Докл. АН СССР, 115, 548, 19
2. И. А. Зайденман, Р. М. Перская, Ж. физ. химии, 33, 50, 1959.

CONTRIBUTION TO THE THEORY OF LIQUID DIFFUSION ELECTRODES

II. ON ELECTRODES OF THE SECOND TYPE

I. A. Zaidenman (Moscow)

Summary

A generalized equation has been obtained for the distribution of potential and curr density in liquid diffusion electrodes polarized on the reverse side — electrodes of t second type.

A formula for the initial slope of the polarization curves for such electrodes has be derived.

It has been shown that electrodes of both types have a common limiting polarizat curve.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
. XXXIII 1959 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ ЕМКОСТИ ГЕРМАНИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА

Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик

В последнее время метод кривых дифференциальной емкости получил ольшое распространение при изучении электрохимических процессов. Этот етод позволяет определить положение нулевой точки металла электрода сделать некоторые выводы о состоянии его поверхности. Поэтому предавлялось интересным применить данный метод к изучению электрохимиеских реакций, протекающих на германиевом электроде.

Единственной работой, где была измерена емкость германиевого элекрода, является работа Боненкампа и Энгела [1]. Авторы снимали кривые ифференциальной емкости германия, близкого к собственной проводиости, в 1 N растворах KOH и H_2SO_4 при 25° и 45°C в узком диапазоне поэнциалов (до 0,4 V). Полученные ими $C-\varphi$ кривые имели минимум при отенциале, близком к —0,5 V в 1 N KOH и 0,1÷0,3 V в 1 N H_2SO_4. Авторы ришли к выводу, что для случая концентрированных растворов и германия с высоким удельным сопротивлением емкость электрода определяется ириной объемного заряда в массе полупроводника. В остальных случаях ачинает сказываться адсорбция ионов и молекул.

Экспериментальная часть

В настоящей работе емкость германиевого электрода измерялась по методу, писанному М. А. Проскурниным и А. Н. Фрумкиным [2]. В качестве источника пееменного тока использовался генератор ГСНЧ-99И. Мостовая схема была собрана базе универсального моста RFT, и принципиально не отличалась от схемы, описанй в работе [3]. Переменное напряжение на мостик подавалось от генератора с таким асчетом, чтобы изменение потенциала на испытуемом электроде не превышало 10 mV. качестве нуль-прибора использовался ламповый вольтметр ЛВ-9-2. Потенциалы змерялись катодным вольтметром против водородного электрода в 0,1 N HCl при)° С. Все анодные измерения проводились в атмосфере азота, а катодные — в атосфере водорода после предварительного 6-часового насыщения раствора водородом и часовой катодной поляризации при $I = 10^{-2}$ A/*см*². В сосуде для измерения мкости анодная и катодная ячейки разделялись закрытым краном. Перед каждым нятием кривой поверхность электрода шлифовалась и протравливалась в травиле СР-4.

Исследования проводились на монокристаллах германия электронного и дырочого типов проводимости с удельным сопротивлением 1,0 Ω *см*, диффузионной длиной 6 *мм*, ориентированных по (111), и на монокристалле электронного типа провоимости с $\rho = 25$ Ω/*см* и диффузионной длиной 0,8 *мм*.

О потенциале нулевого заряда германия. а исключением цитированной выше работы [1], в литературе отсутствуют кспериментальные данные о величине потенциала нулевого заряда герания. Вычисленный по уравнению Р. М. Васенина [4], он равен —0,34 V, расчетным данным Е. А. Укше и А. И. Левина [5] —0,63 (—0,47) V.

В выполненной нами работе [6], по изучению перенапряжения водода на германии, на основании косвенных данных было сделано предположение, что потенциал нулевого заряда германия должен быть равным и более отрицательным, чем —0,6 V.

В настоящей работе для определения потенциала нулевого заряда нами ыли получены кривые дифференциальной емкости на монокристаллах

одноомного германия электронного и дырочного типов проводимости. Измерения проводились в 0,1 *N* HCl на частотах 60, 200 и 1000 *гц*. На рис. приведены $C - \varphi$ кривые для германия *p*-типа. Эти кривые имеют четк выраженный минимум $C = 12$ μF/*см*² при потенциале —0,6 V. На рис. представлены емкостные кривые, снятые на частоте 200 *гц* в более разба ленных растворах. По мере разбавления минимум емкости сохраняетс почти при одних и тех же потенциалах, но делается более резко выраже ным. При этом абсолютная величина емкости в точке минимума умен шается до 7 μF/*см*². Наличие четко выраженного минимума связано с тем, чт в наших работах мы применял строго ориентированные монокр сталлы германия.

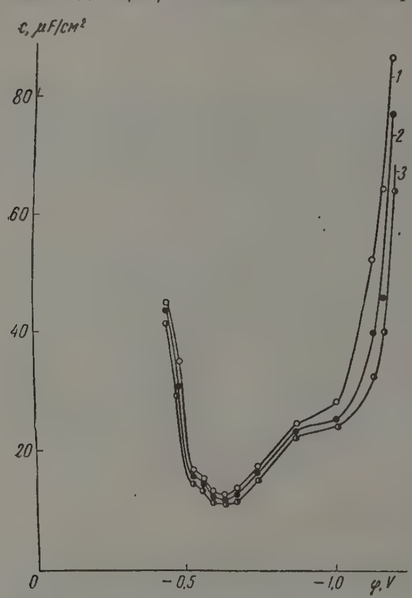


Рис. 1. Дисперсия емкости германиевого электрода в 0,1 *N* HCl: *1*—60 *гц*; *2* — 200 *гц*; *3* — 1000 *гц*

Аналогичные измерения емко сти были проведены на монокр сталле германия электронного ти проводимости. Полученные кр вые полностью совпадают с кр выми для германия *p*-типа (рис. 1 Этот факт свидетельствует о том что при катодном выделении вод рода строение двойного слоя зависит от типа проводимости гер маниевого катода, что, в свою оч редь, хорошо согласуется с да ными по перенапряжению водор да, ранее полученными в работе [6

Из кривых рис. 1 и 2, видн что потенциал нулевого заря германия в разбавленных раств рах соляной кислоты равен —0,6 против водородного электрода 0,1 *N* HCl. Эта величина оче близка к значению потенциала н левого заряда германия, теорет чески вычисленному Е. А. Укр и А. И. Левиным [5], и значител но ниже величины, получаемой уравнения Р. М. Васенина [4

По положению точки минимума экспериментальные данные рис. 1 и близки к результатам, полученным Боненкампом и Энгелом [1] в 1 *N* KO где минимум $C - \varphi$ кривых почти не зависит от частоты и равен —0,5 против водородного электрода. Однако более низкие значения емкости точке минимума, полученные немецкими авторами, на наш взгляд, св заны не только с величиной удельного сопротивления германия и прим няемой частотой, но и с подготовкой поверхности электрода, степенью е окисления и качеством омического контакта.

В противоположность этому, в 1 *N* H_2SO_4 данные Боненкампа и Энге сильно отличаются от наших данных как по положению точки минимум так и по абсолютной величине емкости в ней.

По Боненкампу 1 *N* H_2SO_4 в интервале потенциалов от —0,1 V до 0,4 емкость германиевого электрода меньше 1 μF/*см*² и минимум $C - \mu$ кривы очень сильно изменяющийся с частотой, сдвинут, по сравнению с нашим данными, в более положительную сторону почти на 0,7 V.

То, что полученный нами потенциал минимума дифференциальной е кости является потенциалом нулевого заряда, подтверждается следующи фактами:

1) потенциал минимума не зависит от частоты переменного ток 2) емкость в точке минимума снижается по мере разбавления электролит

данными по влиянию поверхностно-активных веществ на кинетику вы-
ления водорода, полученными в работе [6].

Изучение дифференциальной емкости гер-
аниевого анода. На рис. 3, 4 и 5 представлены кривые диффе-
нциальной емкости, снятые на германии p- и n-типа в интервале плот-
стей тока $\sim10^{-5}$—10^{-1} A/$см^2$ в 0,1 N HCl на частотах 200, 1000 и 5000 *гц*.

Из рис. 3 видно, что кривые дифференциальной емкости, полученные
одноомном германии p-типа, имеют резко выраженный максимум при
тенциале 0,7 V, абсолютная величина которого падает с 37 до 11 $\mu F/см^2$
и увеличении частоты с 200 до 1000 *гц*. На этих же кривых имеется еще

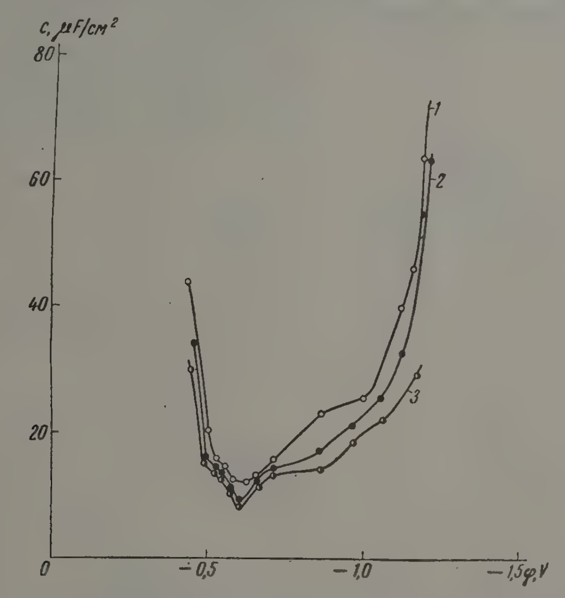


Рис. 2. Емкость германиевого электрода p-типа на частоте 200 *гц*: *1* — 0,1 N HCl; *2* — 0,01 N HCl; *3* — 0,005 N HCl

ин небольшой максимум (4—5 $\mu F/см^2$) при потенциале 0,3 V. Иной
рактер имеют кривые дифференциальной емкости, снятые на одноом-
м германии n-типа (рис. 4), хотя здесь также наблюдается дисперсия
кости с частотой и максимум (3—4 $\mu F/см^2$) при потенциале 0,3 V. На кри-
х рис. 4 отсутствует второй максимум при $\varphi = 0,7$ V. Рост емкости на
ех частотах прекращается при потенциале $\sim$0,5 V, после чего величина
кости очень мало меняется с потенциалом. Абсолютные значения емко-
и при потенциалах выше 0,5 V ниже, чем для германия p-типа. C — φ
ивые (рис. 5), снятые для германия, близкого к собственной проводи-
сти (n-тип $\rho = 25\,\Omega/см$), не имеют ярко выраженных максимумов, но име-
два перегиба при потенциалах $\varphi = 0,5$ V и $\varphi = 0,7$ V.

Интересно отметить, что в интервале потенциалов от 0,1 до 0,5 V кри-
е рис. 5 очень напоминают соответствующие кривые Боненкампа и Эн-
а для 1 N H_2SO_4, минимум которых также расположен при потенциале
2 $\div$ 0,3 V. Этот минимум, лежащий в анодной области, ошибочно принят
мецкими авторами за нулевую точку, которая в действительности рас-
ложена при гораздо более отрицательных потенциалах (—0,6 V).

На рис. 6 даны омические и емкостные составляющие для всех трех
следуемых электродов на частоте 5000 *гц*. Как следует из рис. 6, омиче-
ая составляющая для электрода из высокоомного германия по абсолют-

ной величине значительно превосходит омические составляющие для низ омного германия p- и n-типа и имеет ярко выраженный максимум п потенциале 0,24 V.

Низкие значения емкости (1—3 μF/см²) начального участка кривых, п видимому, свидетельствуют о том, что исходное состояние поверхности ге мания, несмотря на принятые меры, не отвечало неокисленному металл Наличие на емкостных кривых рис. 3 и 4 небольшого максимума при п тенциалах 0,3 V и отсутствие его на кривых рис. 5 позволяет предпол жить, что он связан с изменениями в двойном слое, а не в области объе ного заряда полупроводника.

На всех емкостных кривых имеется характерная точка, лежащая п потенциале 0,5 V. На кривых для германия n-типа она соответствует пр кращению роста емкости с потенц алом, на кривых для германия p-ти и кривых для 25-омного германия п сле этой точки рост емкости идет зн

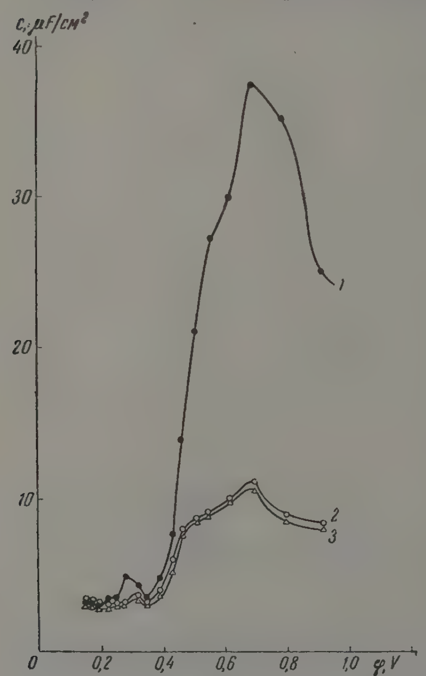


Рис. 3. Дисперсия емкости электрода — германия p-типа, $\rho = 1\ \Omega/см$ при его анодном растворении: 1 — 200 гц; 2 — 1000 гц; 3 — 5000 гц

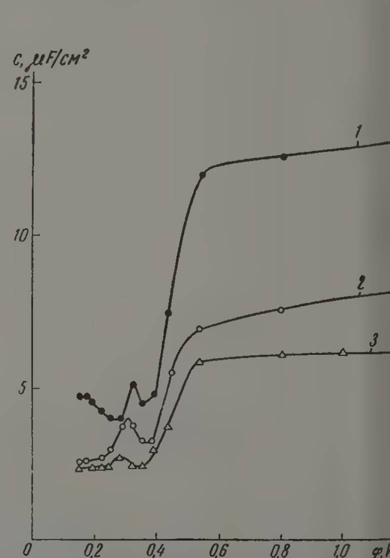


Рис. 4. Дисперсия емкости электрода германия n-типа $\rho = 1\ \Omega/см$ при его ано ном растворении: 1—200 гц; 2 — 1000 3 — 5000 гц

чительно медленнее. При этом же потенциале наблюдаются миниму или резкие изломы кривых R_c — φ (рис. 6). Визуальные исследован германиевого электрода показали, что после поляризации при потенц лах несколько выше 0,5 V на поверхности германиевого анода можно бы обнаружить желто-бурые пятна. По-видимому, при этом потенциале поверхности германия образуется фазовый окисел типа GeO. Следует метить, что в районе этого потенциала наблюдается отклонение от лине ного вида кривой φ — lg I для германия p-типа [7]. Ход кривых R_c — свидетельствует о том, что образующийся при потенциалах свыше 0,5 V ок сел не обладает высоким омическим сопротивлением.

Сравнение абсолютных величин емкости для исследуемых образц германия показывает, что минимальные значения имеют место для высок омного германия. Несколько больше они для n-типа и еще боль

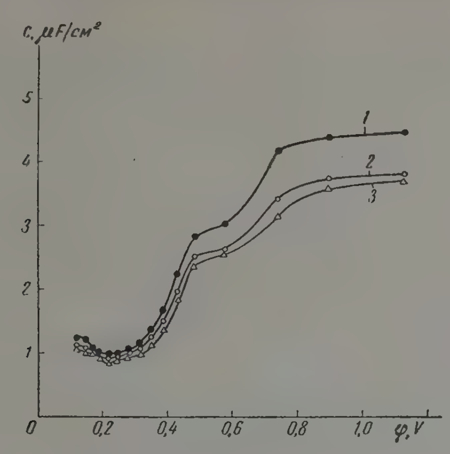


Рис. 5. Дисперсия емкости электрода — германия *n*-типа $\rho = 25\ \Omega/см$ при его анодном растворении: *1* — 200 *гц*; *2* — 1000 *гц*; *3* — 5000 *гц*

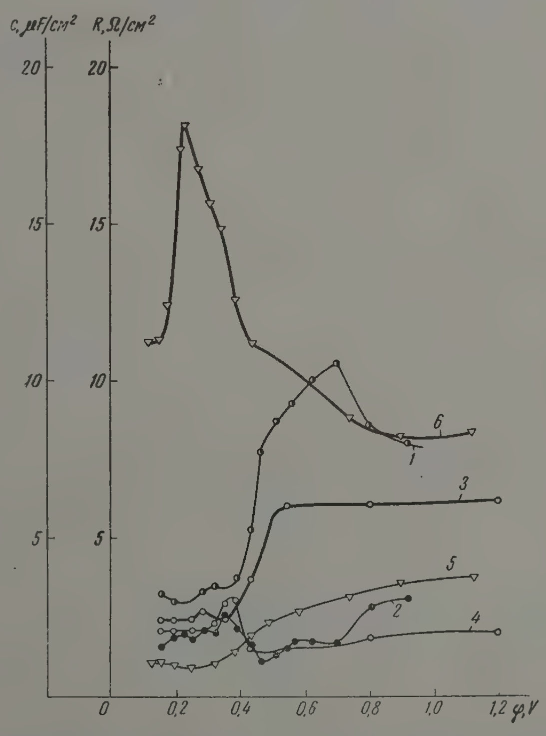


Рис. 6. Омические и емкостные составляющие для германиевых электродов на частоте 500 *гц*: *1* — емкость (германий *p*-типа $\rho = 1\ \Omega/см$); *2* — сопротивление (германий *p*-типа $\rho = 1\ \Omega/см$); *3* — емкость (германий *n*-типа $\rho = 1\ \Omega/см$); *4* — сопротивление (германий *n*-типа $\rho = 1\ \Omega/см$); *5* — емкость (германий *n* — типа $\rho = 25/\Omega см$); *6* — сопротивление (германий *n*-типа $\rho = 25\ \Omega\ см$)

для p-типа. Это явле́ние можно объяснить следующим образом. Шири обедненной зоны увеличивается с ростом удельного сопротивления ма риала и является максимальной для германия с собственной проводи стью. Увеличение ширины обедненной зоны, грубо говоря, равноце увеличению расстояния между обкладками конденсатора. Поэтому а из германия с $\rho = 25 \Omega/$ *см* характеризуется наименьшей емкостью. П анодном растворении германия n-типа внешнее электрическое поле бу оттягивать основные носители (электроны) от границы раздела элект лит — германий, тем самым несколько увеличивая ширину обедненн слоя. Неосновные носители (дырки) в n-типе германия также не могут ходиться в заметных количествах в этом обедненном слое, так как они требляются при электрохимической реакции [7]. В германии p-типа д ки являются основными носителями, концентрация их велика, а внеш поле, отталкивая их к поверхности электрода, будет уменьшать шири обедненного слоя. Это и приводит к более низким значениям емко для анода из германия n-типа по сравнению с p-типом ($\rho = 1 \Omega/$*см*), о бенно хорошо заметное при больших скоростях электрохимической реакц

Выводы

1. Методом кривых дифференциальной емкости найден потенциал ну вого заряда германиевого электрода в разбавленных растворах соля кислоты, который одинаков для германия p- и n-типа и равен — 0,6
2. Измерена дифференциальная емкость германиевого анода в инт вале плотностей тока 10^{5-}—10^{-1} А/*см*^{2}. Показано, что она зависит от т проводимости и от величины удельного сопротивления германия.
3. Сделано предположение об образовании на поверхности германи вого анода при потенциале $\sim 0{,}5$ V фазового окисла типа GeO.

Поступила
22.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Bohnenkamp, H. Engel, Z. Electrochem., 61, 1184, 1957.
2. М. А. Проскурнин, А. Н. Фрумкин, Trans. Faraday Soc., 110, 1935.
3. Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, 27, 1 1953.
4. Р. М. Васенин, Ж. физ. химии, 27, 878, 1953.
5. Е. Л. Укше и А. И. Левин, Ж. физ. химии, 29, 219, 1955.
6. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 1967, 1
7. Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик, Ж. физ. химии, 32, 413, 1

AN INVESTIGATION OF THE CAPACITANCE OF THE GERMANIUM ELECTRO

E. A. Efimov, and *I. G. Erusalimchik (Moscow)*

Summary

The capacitance of the p- and n-type germanium electrode in HCl solutions was stud It was found that the minimun capacitance is equal both for n- and p-typ and responds to the potential—0.6V. At current densities ranging from 10^{-5} to 10^{-1} A differential capacitance of the germanium anode depends on the type of conductivity specific conductivity of the semiconductor material. It was assumed that the oxide was formed on the surface of the Ge anode at the potential 0.5V.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 2

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ВУЛКАНИЗАТОВ КАУЧУКА ПОД ДЕЙСТВИЕМ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

А. Ф. Постовская и А. С. Кузьминский

Действию азотной кислоты подвергается большое число резиновых зделий; несмотря на это, систематических исследований в этой области до астоящего времени не велось. В литературе имеются сведения, что дей- твие азотной кислоты на различные каучуки вызывает в них глубокие груктурные изменения, сопровождаемые в основном деструкцией этих олимеров [1—2]. Однако не имеется работ, где было бы проведено хотя ы качественно определение функциональных групп продуктов окисле- ия полимеров под действием азотной кислоты. Знание характера этих родуктов имеет чрезвычайно большое значение, так как позволяет уста- овить, какие процессы протекают в полимерах под действием азотной ислоты, и, в свою очередь, выяснить элементы механизма этого процесса.

Настоящая работа посвящена исследованию структурных изменений улканизатов под действием азотной кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовались вулканизаты различных струк- ур: I — термовулканизат натрий-бутадиенового каучука (СКБ: каучук 100 вес. астей, стеариновая кислота 2 вес. части. Вулканизация проводилась при 220° в тече- ие 20 мин.). II — серный натрий-бутадиеновый вулканизат (СКБ: каучук 100 вес. астей, стеариновая кислота 2 вес. части, окись цинка 5 вес. частей, сера вес. частей, дифенилгуанидин 1 вес. часть. Вулканизация проводилась при 43° в течение 20 мин.). III — термовулканизат дивинилстирольного каучука СКС-30: каучук 100 вес. частей, стеариновая кислота 2 вес. части. Вулканизация роводилась при 220° в течение 20 мин.). Все вулканизаты имели одинаковое значение авновесного модуля, который характеризует плотность пространственной сетки, е. число возникающих поперечных связей. Исследование структурных изменений их вулканизатов под действием азотной кислоты производилось методом инфракрас- ой спектроскопии. Инфракрасные спектры поглощения вулканизатов были получены а двухлучевом спектрографе ИКС-2 в интервале 3800—650 $см^{-1}$ *. Раскрытие щели ектрографа осуществлялось автоматически. Участок спектра 3800—2200 $см^{-1}$ был олучен при помощи призмы из LiF, а участок 1900—650 $см^{-1}$ при помощи призмы NaCl. Действию азотной кислоты (25 и 50%) были подвергнуты пленки вулканиза- в толщиной 30 μ при 25 и 80°. Снятие спектров производилось на одном и том же бразце, в целях исключения ошибок, вносимых самим экспериментом (т. е. сначала имался спектр пленки исходного термовулканизата, затем эта пленка подвергалась ействию азотной кислоты в течение определенного времени, после этого снова сни- ался спектр, затем эта же пленка подвергалась действию азотной кислоты в течение олее длительного времени, и снова снимался спектр).

Результаты эксперимента представлены на рис. 1—3. На рис. 1 пред- авлен спектр поглощения пленки очищенного каучука (СКБ), его тер- овулканизата до воздействия азотной кислоты и термовулканизата, одвергнутого действию азотной кислоты. Рассмотрение этого спект- а показывает, что сам процесс термовулканизации сопровождается сла- ым окислением, в спектре термовулканизата по сравнению с исходным

* Инфракрасные спектры снимались в МГУ, в лаборатории молекулярной спектро- опии проф. В. М. Татевского, М. А. Салимовым.

очищенным каучуком появляются новые полосы при 1700—1710 3450 $см^{-1}$.

Эти полосы свидетельствуют о наличии кислородсодержащих гру (полосы 1700—1710 $см^{-1}$ соответствуют карбонильным группам $>C=$ полоса 3450 $см^{-1}$ характерна для —OOH-, OH-групп). На участ 1400—1000 $см^{-1}$ наблюдается появление общего поглощения; в эт области находятся полосы поглощения 1165 и 1240 $см^{-1}$. Соглас

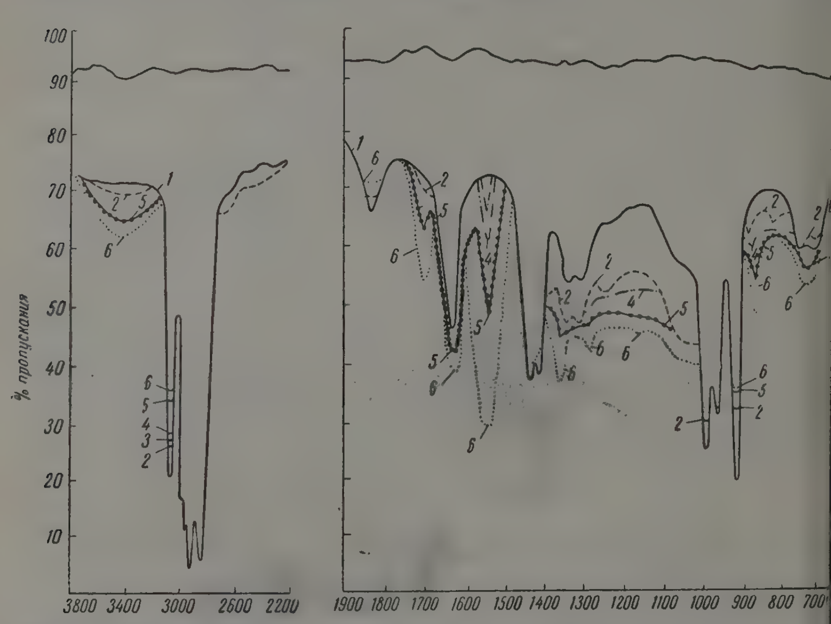


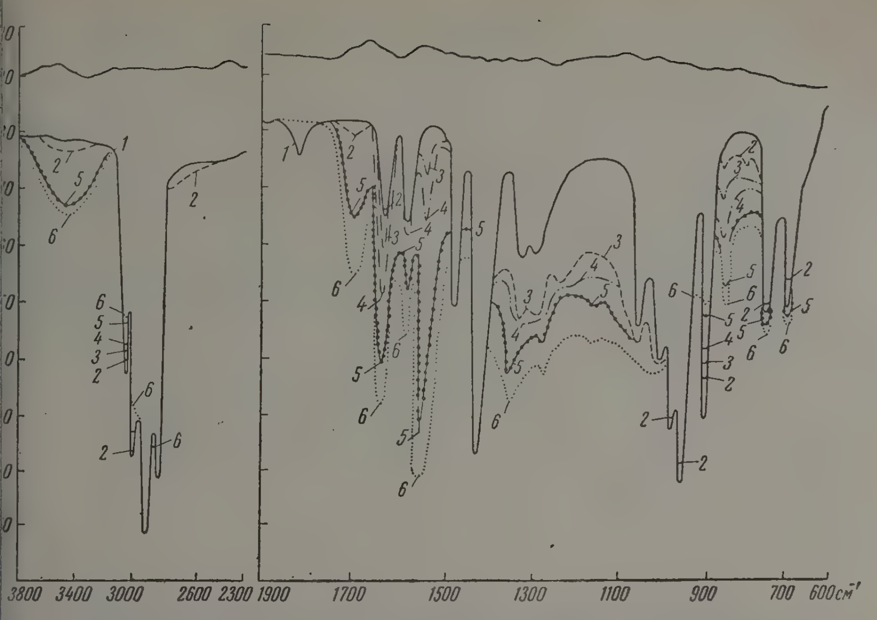
Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения термовулканизата натрий-бутадиенов каучука: *1* — очищенный каучук (СКБ); *2* — термовулканизат СКБ; *3* — термовул низат СКБ, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 12 час. при 25° *4* — термовулканизат СКБ, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 24 ч при 25° С; *5* — термовулканизат СКБ, обработанный 50%-ной азотной кислотой течение 24 час. при 25° С; *6* — термовулканизат СКБ, обработанный 25%-ной азотн кислотой в течение 1 часа при 80° С

литературным данным [3] полоса поглощения 1240 $см^{-1}$ относится к груп

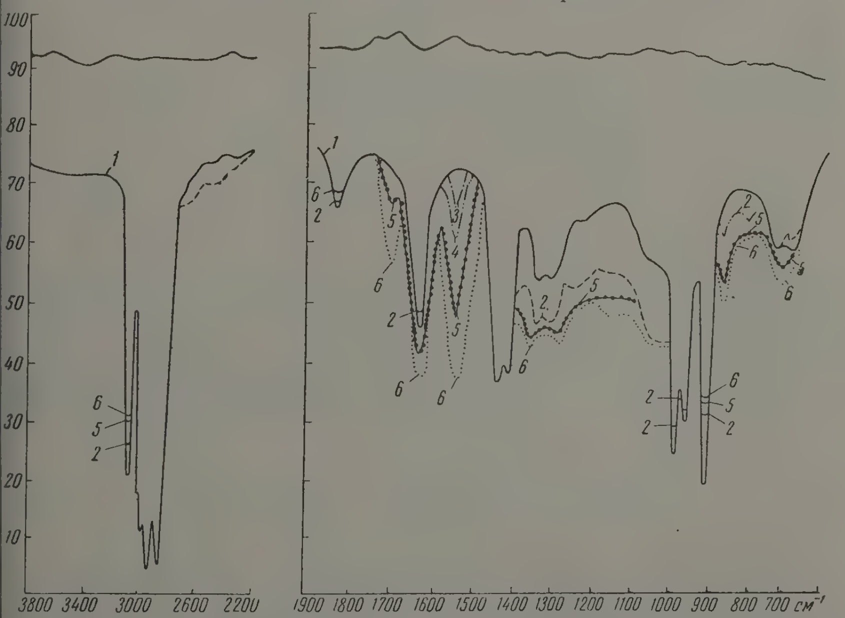
$$-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O-R\end{matrix}$$

а 1165 $см^{-1}$ к R—O—R. В спектре пленки, подвергнутой действ азотной кислоты, наблюдается увеличение интенсивности всех вышеу мянутых полос, соответствующих образованию кислородсодержащ групп. Наряду с этими полосами появляются новые полосы поглощен при 759, 854, 1360, 1550 и 1672 $см^{-1}$, которые по литературн данным [4—8] можно отнести к следующим колебаниям:

759 $см^{-1}$ — деформационное колебание группы — NO_2;
854 $см^{-1}$ — валентное колебание — N — O в группе R—O—N=O;
1360 $см^{-1}$ — симметричное валентное колебание группы NO_2;
1550 $см^{-1}$ — антисимметричное валентное колебание группы NO_2;
1672 $см^{-1}$ — валентное колебание группы — N — O в группе R—O—N=O.



с. 2. Инфракрасный спектр поглощения термовулканизата дивинилстирольного учука: *1* — каучук СКС-30; *2* — термовулканизат СКС-30; *3* — термовулканизат С-30, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 12 час. при 25° С; *4* — эмовулканизат СКС-30, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 24 час. и 25° С; *5* — термовулканизат СКС-30, обработанный 50%-ной азотной кислотой течение 24 час. при 25° С; *6* — термовулканизат СКС-30, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 1 часа при 80° С



с. 3. Инфракрасный спектр поглощения серного вулканизата натрий-бутадиенового учука: *1* — очищенный каучук (СКБ); *2* — серный вулканизат СКБ; *3* — серный лканизат СКБ, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 12 час. при 25° С; - серный вулканизат СКБ, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 24 час. и 25° С; *5* — серный вулканизат СКБ, обработанный 50%-ной азотной кислотой течение 24 час. при 25° С; *6* — серный вулканизат СКБ, обработанный 25%-ной азотной кислотой в течение 1 часа при 80° С

Эти данные свидетельствуют о том, что при действии азотной кислот на термовулканизат СКБ в нем протекают два процесса: окисление, сопро вождаемое образованием кислородсодержащих групп (гидроперекисных гидроксильных, карбонильных и др.), и нитрование, обуславливаемое обра зованием нитросоединений. Характер продуктов реакции, образующихс при взаимодействии азотной кислоты с полимером, в сильной степен зависит от ее концентрации и температуры. Из рис. 1 видно, что при дей ствии 25%-ной азотной кислоты при 25° С накопления кислородсодержа щих групп —ООН-, ОН- (макс. 3450 $см^{-1}$) и карбонильных >С = (макс. 1700—1710 $см^{-1}$) не наблюдается, накопление же нитросоединени

Изменение условного модуля* термовулканизата дивинилстирольного каучука (СКС-30) под действием 25%-ной азотной кислоты при 25°С

Время обработки образца азотной кислотой, сутки	Значение условного модуля *E* образца, $кг/см^2$
0	10,1
1	14,0
3	21,2
6	29,2

* Измерение условного модуля производилось по методике, разработанной в физико-химической лаборатории НИИРП, Ю. С. Зуевым и Н. Н. Лежневым (замер производился через 30 мин. после установки груза).

имеет место. В то же время при действии 50%-ной азотной кислоты пр 25° С наряду с образованием нитросоединений наблюдается и накоплени кислородсодержащих групп. Процесс нитрования и окисления силь интенсифицируется повышением температуры.

Такая же закономерность наблюдается и в случае действия азотн кислоты на термовулканизат дивинилстирольного каучука (рис. 2) и се ный вулканизат СКБ (рис. 3). Разница заключается в том, что в серном ву канизате благодаря ингибирующему действию серы накапливается знач тельно меньшее количество кислородсодержащих групп по сравнени с первыми двумя вулканизатами.

Дополнительно физико-механическими методами показано, что п нитровании преобладающим процессом является структурирование (таблицу).

Из таблицы видно, что по мере увеличения времени обработки вулкан зата СКС-30 азотной кислотой увеличивается его условный модуль, хара теризующий возникновение поперечных связей в вулканизате. Наряду этим имеет место нитрование (рис. 2).

Однако, как уже упоминалось выше, накопления кислородсодержащ групп в этих условиях не наблюдается. Следовательно, наблюдаемое стр турирование, главным образом, связано с нитрованием.

При увеличении концентрации азотной кислоты до 50% при 25°С блюдается интенсивное окисление вулканизата, сопровождаемое нак лением кислородсодержащих групп (рис. 1—3). Накопление низкомо кулярных кислородсодержащих соединений (муравьиная кислота) сви тельствует о распаде молекулярных цепей вулканизата, т. е. о его дестр ции.

Авторы выражают благодарность проф. В. М. Татевскому, любезно п доставившему возможность измерения спектров указанных выше вул низатов в его лаборатории, и М. А. Салимову за снятие спектров этих в канизатов.

Выводы

1. Проведено исследование действия азотной кислоты на различные вулканизаты в широком диапазоне температур (25—80°) и концентраций кислоты (10—50%). Впервые для этих целей был использован метод инфракрасной спектроскопии.

2. Основными процессами химического превращения вулканизатов является их нитрование и окисление. Оба эти процесса сильно интенсифицируются как увеличением концентрации кислоты, так и повышением температуры и вызывают глубокие структурные изменения полимеров, которые внешне проявляются в их структурировании и деструкции. При нитровании ведущим процессом является структурирование, а при окислении — деструкция.

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности МХП

Поступила
23.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Кузьминский, Е. В. Шемастина, Ж. прикл. химии, 30, 433, 1957.
2. Н. Д. Захаров, С. А. Павлов, Научн. тр. Моск. технолог. ин-та легкой промышленности, Сборник № 5, 81, 1955.
3. L. J. Bellamy, The Infra-Red Spectra of Complex Molec., 1955.
4. J. C. D. Brand, T. M. Cowthon, J. Amer. Chem. Soc., 77, 319, 1955.
5. Harzberg, The Spectra of Diatomic Moleculs, Van Norstrand Co., 1950.
6. J. Mason, J. Dundernall, J. Chem. Soc., 754, 1956.
7. Robert D. Kross, V. A. Fassl, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4225, 1956.
8. H. M. Rendall, R. G. Fowler, Infra-Red determination of organic structures, Toronto — New York — London, D. Van Norstrand Co., 1952.

STUDIES ON THE STRUCTURAL CHANGES OF VULCANIZED RUBBER CAUSED BY THE ACTION OF NITRIC ACID

A. F. Postovskaya and *A. S. Kuzminskiĭ* (*Moscow*)

Summary

The action of nitric acid on various rubber vulcanizates has been studied over a wide range of temperatures (25—80°) and acid concentrations (10—50%).

For the first time for such a purpose use has been made of infra-red spectroscopy. It has been shown that the basic processes in the chemical conversion of the vulcanizates are nitration and oxidation. Both processes are greatly intensified by rise in temperature and acid concentration. The reactions cause deep seated changes in the structure of the polymers which are outwardly manifested by structuration and destruction. The former is the main effect on nitration, the latter — on oxidation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 2

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА. II

Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкин и С. К. Шахова

В предыдущей статье [1] описаны результаты исследования каталитического распада разбавленной перекиси водорода в присутствии оксалата ниобия, молибдата натрия или сульфата циркония при 25° и pH = 8,0. В настоящей работе методика сохранялась та же, т. е. оба катализатора вводились одновременно к моменту начала реакции, опыты проводились в гомогенной среде, при 25° С и pH = 8,0, а мерой каталитической активности служила константа скорости за 30 мин. от начала опыта для реакции первого порядка.

В ряде случаев эта константа не сохраняла постоянной величины и с течением времени уменьшалась; однако это уменьшение можно объяснить дезактивацией катализатора в ходе процесса.

Полученные результаты изображены на диаграммах в виде кривых, выражающих изменения активности с составом катализатора (значения константы во всех случаях умножены на 10^2).

В описываемых ниже опытах изучались галлат натрия, азотнокислый торий, сернокислый титан и хлористый германий как в отдельности, так и в сочетании с хлоридами кобальта, меди, железа и с перекисью марганца*. Катализаторы применялись почти во всех случаях в виде децимолярных растворов, причем на 5 *мл* 30%-ной перекиси водорода и 20 *мл* буферного раствора добавлялся 1 *мл* катализатора. Из литературы известно, что торий обладает каталитической активностью в реакции разложения перекиси водорода, а титан неактивен. Что касается галлия и германия, то они в данной реакции изучаются впервые [2].

Г а л л а т н а т р и я. Галлат натрия был получен из металлического галлия. Галлий растворялся при нагревании в царской водке с добавлением перекиси водорода; раствор выпаривался досуха и сухой остаток растворялся в разбавленном растворе едкого натра.

Сочетание галлата натрия с хлоридами кобальта или железа и с перекисью марганца не дает составов, каталитическая активность которых отклонялась бы от аддитивных значений. Но в системе $NaGaO_2$—$CuCl_2$ каталитическая активность повышается, по сравнению с активностью исходных компонентов. Результаты опытов, приведенные на рис. 1, указывают, что хотя галлат натрия сам по себе обладает весьма малой каталитической активностью (константа скорости в семь раз меньше, чем в тех же условиях для хлорной меди), однако кривая каталитической активности упомянутой двойной системы образует максимум при соотношении $NaGaO_2$: $CuCl_2$ = 90 : 10, с активностью, в два раза превышающей аддитивные значения. Все катализаторы данной системы неустойчивы и быстро теряют исходную активность, особенно в течение первых 15—20 мин.

А з о т н о к и с л ы й т о р и й. Децимолярный раствор азотнокислого тория был приготовлен из $Th(NO_3)_4 \cdot 12H_2O$ марки «х.ч.» При добав-

* Взамен перекиси нами применялся раствор перманганата калия, который, как известно, при взаимодействии с перекисью водорода в слабощелочной среде разлагается с образованием MnO_2.

лении к нитрату тория хлоридов кобальта или железа не обнаружено никаких существенных изменений каталитической активности компонентов. Но в системах $Th(NO_3)_4$ — $CuCl_2$ и $Th(NO_3)_4$ — MnO_2 образуются составы с повышенной каталитической активностью, по сравнению с исходными компонентами (рис. 2, 3).

В системе $Th(NO_3)_4$ — $CuCl_2$ максимально активные составы характеризуются константой, вдвое превышающей аддитивные значения; в системе $Th(NO_3)_4$ — MnO_2 константа скорости реакции в точке максимума превышает аддитивные значения в 4,6 раза. В обеих системах максимум активности отвечает составам с содержанием 30% $Th(NO_3)_4$ в сумме солей.

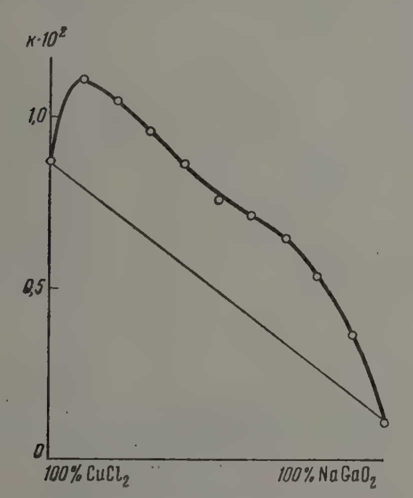


Рис. 1. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $NaGaO_2$— $CuCl_2$

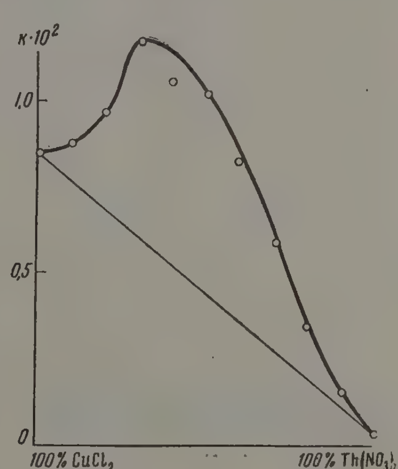


Рис. 2. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $Th(NO_3)_4$— $CuCl_2$

Каталитическая активность одного азотнокислого тория в данной реакции весьма мала — в 2,5 раза меньше активности галлата натрия. Смешанные катализаторы обеих этих систем неустойчивы — их активность, по мере хода реакции, постоянно уменьшается. Вместе с тем заслуживает внимания тот факт, что в системе $Th(NO_3)_4$ — MnO_2 максимально активные составы одновременно наиболее устойчивы в смысле сохранения своих каталитических свойств: в некоторых случаях спустя 30 мин. от начала опыта их активность не только не падает, но даже несколько повышается.

Сернокислый титан. Исходным продуктом для приготовления этой соли служила двуокись титана, которая сплавлялась с едким натром; полученный титанат растворялся при нагревании в концентрированной серной кислоте с добавлением перекиси водорода.

В каждом опыте перед добавлением катализатора в исследуемый раствор вводилось соответствующее количество щелочи для нейтрализации избыточной кислоты, имевшейся в растворах сернокислого титана.

При сочетании солей титана и железа или марганца образуются составы, активность которых близка к аддитивным значениям. Но в системах из сульфата титана и хлорной меди или хлористого кобальта смешанные катализаторы обладают значительной активностью, превосходящей аддитивные значения соответственно в 5 и в 2,5 раза.

В обеих системах максимум активности отвечает 50% сульфата титана в сумме солей (рис. 4, 5).

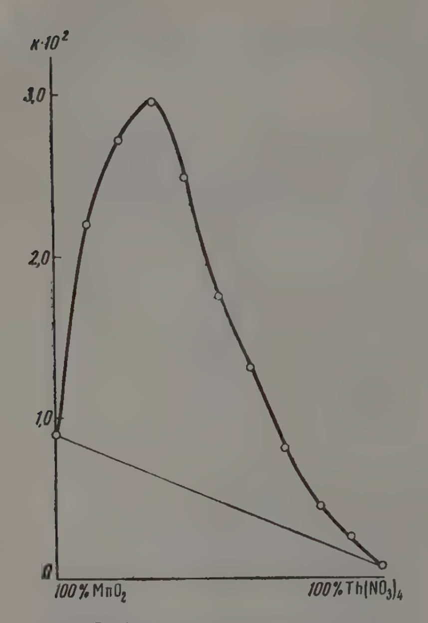


Рис. 3. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $Th(NO_3)_4$— MnO_2

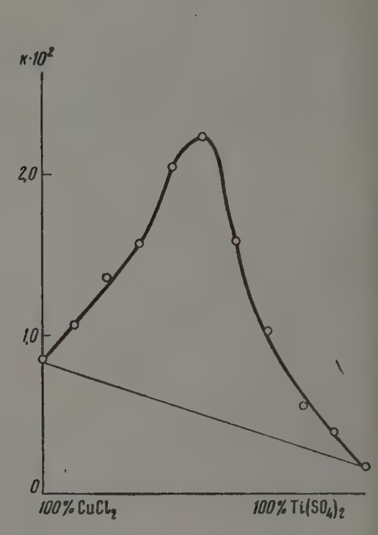


Рис. 4. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $Ti(SO_4)_2$— $CuCl_2$

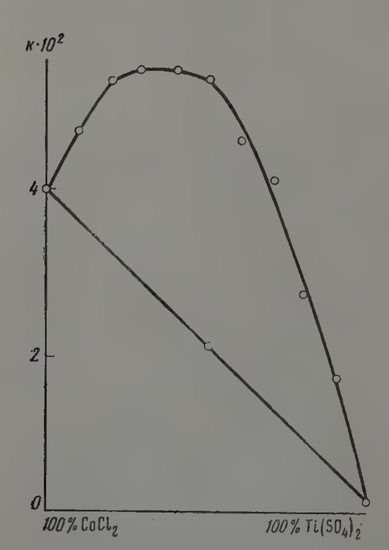


Рис. 5. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $Ti(SO_4)_2$— $CoCl_2$

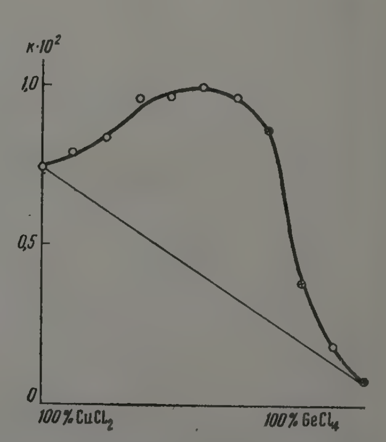


Рис. 6. Зависимость константы скорости разложения перекиси водорода от состава катализаторов в системе $GeCl_4$— $CuCl_2$

Наибольшей абсолютной активностью отличаются катализаторы на снове сульфата титана и хлористого кобальта. Однако они мало устойивы и быстро теряют свою активность. Напротив, катализаторы на осове сульфата титана и хлорной меди более постоянны.

В целом сульфат титана производит стабилизирующее действие, спообствуя более длительному сохранению активности катализаторов.

Хлористый германий. Раствор хлористого германия был риготовлен из «х. ч.» металлического германия, путем растворения в соляой кислоте с добавлением небольших количеств серной кислоты. Концентрация германия, определенная аналитически [3], оказалась 0,05-олярной.

Активность хлористого германия в реакции разложения перекиси водоода невелика. Не проявляют особой активности также и смешанные кализаторы на основе хлористого германия и солей кобальта, железа или арганца.

Только в системе $GeCl_4$—$CuCl_2$ наблюдается некоторое повышение акивности составов по сравнению с аддитивным значением (рис. 6).

Как видно из полученных результатов, максимум активности отвечает оставам с равным молекулярным содержанием обоих компонентов.

В данной системе, как и в некоторых предыдущих, наблюдается, что стойчивый по своим каталитическим свойствам компонент (хлористый ерманий) сообщает смешанным катализаторам большее постоянство аталитической активности.

Выводы

1. Изучена каталитическая активность галлата натрия, азотнокислого ория, сернокислого титана и хлористого германия в реакции разложения ерекиси водорода при 25° C и pH = 8,0 как в отдельности, так и в сочетаии с солями других металлов.

2. Найдено, что в системах: $NaGaO_2$—$CuCl_2$; $Th(NO_3)_4$—MnO_2; $Th(NO_3)_4$—uCl₂; $Ti(SO_4)_2$ — $CuCl_2$; $Ti(SO_4)_2$ — $CoCl_2$; $GeCl_4$ — $CuCl_2$ образуются катаизаторы, по своей активности превосходящие аддитивные значения.

3. Максимум активности отвечает составам с определенным соотношеием компонентов системы.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
30.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

. А. Я. Зворыкин, Ф. М. Перельман, С. К. Шахова, Ж. физ. химии, 32, 654, 1958.
. W. Schumb, C. Satterfield, R. Wentworth, «Hydrogen Peroxide, N. Y., 1955.
. Н. С. Полуэктов, Заводск. лаборатория, 1, 27, 1936.

HE CATALYTIC ACTIVITY OF THE RARE ELEMENTS IN THE DECOMPOSITION OF HYDROGEN PEROXIDE

F. M. Perel'man, A. Ya. Zvorykin and *S. K. Shakhova* (*Moscow*)

Summary

A study has been made of the catalytic activity of systems composed of the salts of are elements (sodium gallate, thorium nitrate, titanium sulfate and germanium chloride) n association with the salts of copper, cobalt, iron and manganese.

The reaction studied, the decomposition of hydrogen peroxide, was carried out in homogeneous medium at a temperature of 25° C and pH = 8.0.

In a number of cases the curves representing the changes in the rate constants of t reaction with respect to the catalyst composition were found to possess maxima greatly excess of their additive values. Thus highly active catalysts were formed at definite co ponent ratios in the case of the following systems:

1) sodium gallate — copper chloride,

2) thorium nitrate — potassium permanganate and 3) thorium nitrate — copp chloride,

4) titanium sulfate — copper chloride and 5) titanium sulfate — cobalt chlorid

6) germanium chloride — copper chloride.

The catalysts obtained are in general more stable.

All these rare earth compounds taken severally are very little active catalytically i the above reaction.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 2

ССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ $CH_2J_2^*$ И J_2 МЕТОДОМ ПРЕРЫВИСТОГО ОСВЕЩЕНИЯ

В. Б. Миллер, М. Б. Нейман и С. П. Солодовников

В работах [1, 2] был изучен ряд реакций изотопного обмена между рганическими галоидопроизводными и элементарными галоидами. При сследовании этих реакций в растворителях был установлен следующий х механизм, включающий фотохимическое зарождение активных центров:

$$X_2 + h\nu \rightarrow X + X,$$
$$RX^* + X \rightarrow XX^* + R^*,$$
$$R^{\cdot} + X_2 \rightarrow RX + X,$$
$$RX^* + X \rightarrow RX + X^*,$$
$$X + X \rightarrow X_2.$$

змерение константы скорости реакции рекомбинации позволяет опредеить константы скорости реакции обмена и подсчитать стационарные конентрации радикалов [3]. В настоящей работе исследовалась реакция изопного обмена между $CH_2J_2^*$ и J_2 в газой фазе и определена константа скорости акции рекомбинации $CH_2J + J$. При сследовании этой реакции нами была рименена методика прерывистого освеения.

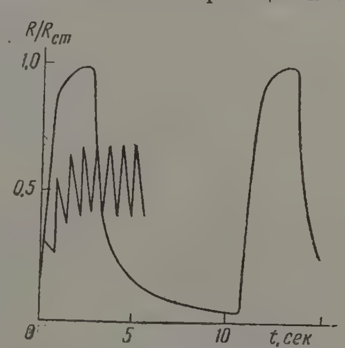


Рис. 1. Изменение концентрации радикалов для двух частот прерывания при $r = 3$ в течение светового и темнового периодов

Метод прерывистого освещения [4] сооит в применении импульсного облучея с определенным соотношением светого и темнового периодов. Обычно пульрующее освещение достигается прерынием пучка света вращающимся диском отверстиями. Имеется определенная засимость между скоростью фотохимиской реакции и частотою прерывания. Это оисходит потому, что с изменением чаты прерывания средняя концентрация дикалов меняется в некоторых пределах. едставим себе две частоты прерывания и ν_2, причем $\nu_2 \gg \nu_1$. Пусть время освещения при этом будет принимать а значения λ_1 и λ_2; $\lambda_1 \gg \tau$ и $\lambda_2 \ll \tau$, где τ — среднее время жизни радикав. Рассмотрим оба случая, представленные на рис. 1. Пусть световой чок прерывается с частотой ν_1. Тогда в начале светового импульса нцентрация радикалов будет расти до тех пор, пока не будет достигта стационарная концентрация, определяемая соотношениями

$$I_{аб}\,\varphi = k_{об} R^2_{ст};$$
$$R_{ст} = \sqrt{I_{аб}\,\varphi / k_{об}},$$

е $I_{аб}\varphi$ — число образовавшихся в секунду радикалов благодаря фотомическому зарождению, а $k_{об}R^2_{ст}$ — число рекомбинирующих радикалов. ы предполагаем только квадратичный механизм обрыва. В течение темвого периода концентрация радикалов будет спадать до нуля. В том слу-

чае, когда прерывание осуществляется с большой частотой ν_2, бу, наблюдаться иная картина. За период светового импульса концентраı радикалов не успевает достигать стационарной величины, а за перк темноты спадать до нуля. При этом концентрация радикалов колебле около величины, определяемой соотношением:

$$R = \sqrt{\frac{I_{аб}\,\varphi}{k_{об}\,(r+1)}}$$

где r — отношение времени темноты ко времени освещения. Необходи отметить, что этим двум частотам прерывания будут соответствовать д величины скорости реакции:

$$w_1 = \frac{k}{r+1}\sqrt{\frac{I_{аб}\,\varphi}{k_{об}}}$$

$$w_2 = k\sqrt{\frac{I_{аб}\,\varphi}{k_{об}\,(r+1)}}.$$

В первом случае мы видим, что реакция идет практически только в моменты, когда реакционная смесь облучается. Во втором случае скоро реакции соответствует скорос реакции при стационарном ос щении с интенсивностью $I_{аб}/(r+$ В том случае, когда $\lambda=\tau$, скоро реакции имеет промежуточное зı чение между w_1 и w_2. Полная зав симость отношения $\overline{R}/R_{ст}$ от час ты прерывания или времени ос щения дается решением двух ур нений:

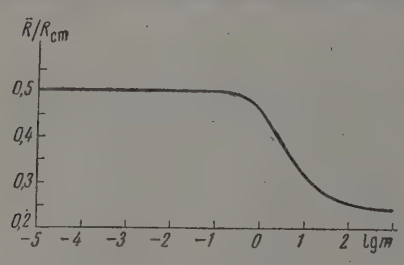


Рис. 2. Зависимость $\overline{R}/R_{ст}$ от $\lg m$ для $r=3$

$$\frac{dR}{dt} = I_{аб}\,\varphi - k_{об}\,R^2;$$

$$\frac{dR}{dt} = -k_{об}\,R^2$$

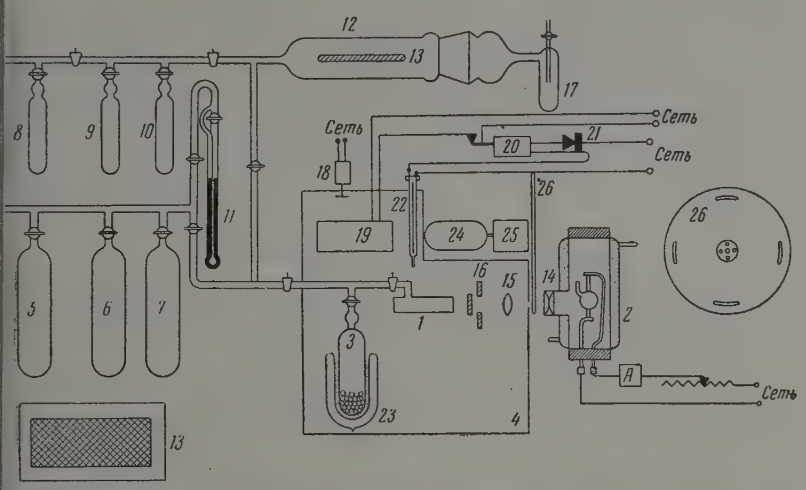
[(6) — для периода освещения, (7) — для периода темноты], где $\overline{R}$ средняя концентрация радикалов при прерывистом освещении; $R_{ст}$— п постоянном освещении. Для случая $r=3$ зависимость $R/R_{ст}$ от парамет $m=\lambda\sqrt{I_{аб}\varphi k_{об}}$, пропорционального λ, представлена на рис. 2.

Экспериментальная часть

Методика. При исследовании реакции изотопного обмена между CH_2 и J_2 применялся меченый йодистый метилен, который получался путем обмена меж CH_2J_2 и NaJ^{131}. Ампула со смесью CH_2J_2 и NaJ^{131} нагревалась в водяной бане в чение нескольких часов при 100° С. Затем йодистый метилен отделялся от водн раствора NaJ, очищался сульфитом натрия, промывался водой, сушился безводн сульфатом натрия и перегонялся под вакуумом. Опыты по кинетике изотопного обм проводились на установке, изображенной на рис. 3. Стеклянный реакционный сосу с плоскопараллельными стеклами помещался в воздушный термостат *4* с печью Температура воздуха в термостате поддерживалась постоянной с точностью до ± при помощи терморегулятора, собранного из контактного термометра *22*, реле и выпрямителя *21*. Перемешивание воздуха осуществлялось вентилятором *18*. Кр сталлы йода помещались в ловушку *3*, которая находилась в сосуде Дьюара *23* с дой определенной температуры или со снегом. Йодистый метилен в ловушке *8* пут последовательного замораживания, откачивания и размораживания освобождал от кислорода.

Все краны вакуумной установки, которые соприкасались с парами йода, см зывались чистой фосфорной кислотой и высокотемпературной вязкой смазкой. Дел лось это следующим образом: верх пробки крана смазывался вязкой смазкой, нижн же часть пробки, где находится отверстие крана, смазывалась чистой фосфорной ки лотой. При соблюдении этих условий адсорбция йода на смазке была незаметна.

Облучение реакционной смеси в сосуде *1* проводилось ртутной лампой *2* (СВДШ-), схема включения которой в сеть постоянного тока показана на рисунке. Лампа заключена в металлический полый кожух, который охлаждался водой, что ечивало стационарный режим ее работы. Оптическая схема состояла из собицего конденсора *14*, линзы *15*, дававшей параллельный пучок, и фильтров с диаиой *16*. Прерывистое освещение, осуществлялось дисками *26*, в которых были



3. Схема установки для исследования реакции изотопного обмена методом престого освещения: *1* — реакционный сосуд; *2*— ртутная лампа с кожухом; *3* — шка с йодом; *4* — воздушный термостат; *5*, *6*, *7* — баллоны с газами; *8* — ловушка дистым метиленом; *9* — *10* — ловушки; *11* — ртутный манометр; *12* — трубка для еления; *13* — пластинка с серебром; *14* — конденсор; *15* —линза; *16* — диама и светофильтры; *17* — ловушка; *18* — вентилятор; *19* — печь; *20* — реле; выпрямитель; *22* — контактный термометр; *23* — сосуд Дьюара; *24*— электромотор; *25* — редуктор; *26* — диск с вырезами

аны вырезы так, что $r=3$. Диск приводился в движение мотором *24*, вращающимся скоростью 1400 об./мин. Связь между диском и мотором осуществлялась через ктор *25*, который понижал число оборотов в отношении 1 : 10; 1 : 100 или 1 : 1000; м образом, ставя диски с различным чисвырезов и меняя передаточное число ктора, мы могли менять время светового льса от 1 до 10^{-4} сек. После опыта комнты смеси разделялись путем адсорбции на серебре, которое наносилось на стек3. Для этого пластинка с серебром помеись в специальную трубку *12*, к которой лифе присоединялась ловушка *17*. Охла ловушку *17* жидким азотом, мы могли ускать смесь из реакционного сосуда четрубку *12*, где йод адсорбировался на ре.

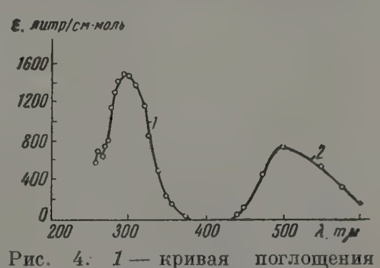


Рис. 4. *1* — кривая поглощения CH_2J_2 и *2* — J_2; ε—коэффициент экстинкции в *литр/см·моль*; λ—длина волны в *mμ*

Полнота осаждения J_2 на пластинке пролась при помощи радиоактивного йода. этого в реакционный сосуд напускался который затем осаждался на пластинке. ократное проведение измерений активности захваченного йода показали, что полностью выделяется из газовой смеси. Специальными опытами было показато обмен между AgJ на пластинке и CH_2J_2 в газовой фазе в условиях наших эксиентов не происходит. После разделения компонентов реакции ловушка *17* алась, пластинка вынималась и ее активность определялась на счетчике.

Результаты эксперимента. Обмен между $CH_2J^*_2$ и J_2 едовался как в темноте, так и при освещении. Реакция обмена в теми при освещении проводилась при давлении йода 0,2 *мм* и йодистого

метилена 1 *мм*. Опыты проводились при 30°С. Объем реакционного с
составлял 82 $см^3$ (диаметр 3,4 *см*, длина 9 *см*). Предварительными опы
было показано, что обмен в темноте идет пренебрежимо медленно.
центрации йодистого метилена и йода были так подобраны, что поглощ
света и скорость химической реакции определялись поглощением йод
го метилена в ближнем ультрафиолете. Спектры поглощения йоди
метилена и йода, снятые на спектрофотометре, показаны на рис. 4.

На рис. 5 приведена одна из кинетических кривых обмена CH
J_2. Для определения средней продолжительности жизни радикалов
проделаны опыты с прерывистым освещением. Скорости реакции из
лись при малой глубине обмена. В опытах с прерывистым освещ
обмен не превышал 10%, так что отношение скоростей реакции при пр

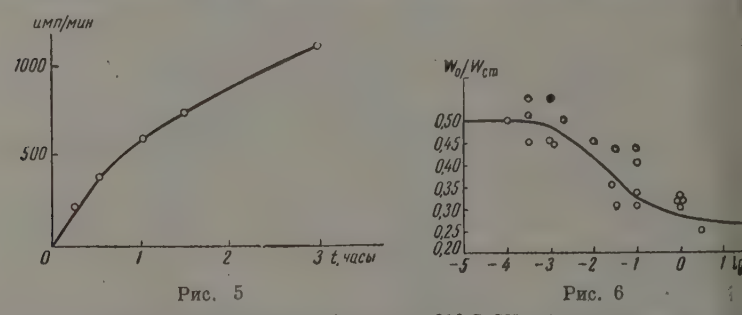


Рис. 5. Кинетическая кривая обмена при 30° С $CH_2J_2^*$ и J_2; $p_{CH_2J_2} = 1$ *мм*

Рис. 6. Зависимость $w_0/w_{ст}$ от lg λ для реакции $CH_2J_2^* + J_2$ при 30
$p_{CH_2J_2} = 1$ *мм*, $p_{J_2} = 0,2$ *мм*, $p_{N_2} = 60$ *мм* рт. ст.; λ — время светов
импульса в секундах

вистом и стационарном освещении равно отношению концентраций
калов. Для того чтобы избежать обрыва на стенке, опыты проводил
присутствии инертного разбавителя, в качестве которого использо
азот ($p = 60$ *мм*). Зависимость $w_0/w_{ст}$ (w_0 — скорость реакции при пр
вистом освещении, $w_{ст}$ — при стационарном освещении) от lg λ предст
на на рис. 6. Как следует из теории метода прерывистого освещения

Результаты измерения времени жизни радикалов и $w_0/w_{ст}$. Время реакции 15

t, мин.	$w_0/w_{ст}$	lg λ	lg *m*	lg τ	τ·10³, сек.	$\bar{τ}$, се
15	0,24	0,7	3	−2,3	5	
15	0,29	0	1,4	−1,4	40	
15	0,31	0	1,17	−1,7	67,5	
15	0,31	0	1,17	−1,7	67,5	
15	0,3	−1	1,17	−2,17	6,77	
15	0,32	−1	0,95	−1,95	11	
15	0,40	−1	0,4	−1,4	40	
15	0,43	−1	0,30	−1,3	50	0,(
15	0,30	−1,3	1,17	−2,24	5,75	
15	0,55	−1,3	0,74	−2,04	9,1	
15	0,43	−1,5	0,3	−1,8	15,8	
15	0,45	−2	0,17	−2,17	6,77	
15	0,5	−2,7	−1	−3,70	0,20	
15	0,45	−3,0	0,17	−3,17	0,67	
15	0,45	−3,0	0,17	−3,17	0,67	
15	0,45	−3,5	0,17	−3,67	0,21	
15	0,51	−3,5	−1	−4,5	0,031	
15	0,55	−3	−1	−4	0,01	

ние $w_0/w_{ст}$ от 0,5 до 0,25 при $r=3$ свидетельствует о чисто квадратич- механизме обрыва. Используя теоретическую кривую для $\bar{R}/R_{ст}$ и ериментальную кривую для $w_0/w_{ст}$, мы вычислили среднее время ни радикалов τ:

$$\tau = \frac{R_{ст}}{k_{об} R^2_{ст}} = \frac{1}{k_{об} R_{ст}} = \frac{1}{\sqrt{k_{об} \varphi I_{аб}}} = \frac{\lambda}{m}. \qquad (8)$$

ыте измерялось λ, а m бралось из теоретической кривой по соот- твующей величине $\bar{R}/R_{ст} = w_0/w_{ст}$; вычисленное значение τ пред- лено в таблице.

ля определения константы скорости реакции рекомбинации была делена энергия поглощенная. Для этого термостолбик и гальванометр і проградуированы по свече Гефнера. Найденная константа скорости а $3 \cdot 10^{-12}$ *см*^{3}/*сек*.

Обсуждение результатов

наших опытах по исследованию реакции изотопного обмена между $\overset{*}{_2}$ и J_2 основным механизмом зарождения является реакция

$$CH_2J^*_2 + h\nu \xrightarrow{4I_{аб}} CH_2J^* + J^* \qquad (0)$$

ожны следующие реакции продолжения цепи:

$$J^* + J_2 \xrightarrow{k_1} J + JJ^*; \qquad (I)$$

$$CH_2J^* + J_2 \xrightarrow{k_2} CH_2J^*J + J; \qquad (II)$$

$$J + CH_2J^*_2 \xrightarrow{k_3} CH_2J^* + JJ^*; \qquad (III)$$

$$J + CH_2J^*_2 \xrightarrow{k_4} CH_2J^*J + J^*. \qquad (IV)$$

как реакция

$$J + J + M \xrightarrow{k_5} J_2 + M \qquad (V)$$

ует тройных соударений, то основной обрыв цепей идет по реакции

$$CH_2J + J \xrightarrow{k_6} CH_2J_2. \qquad (VI)$$

ому определенная нами константа скорости реакции рекомбинации сится к реакции (VI).

На основе этого механизма мы вычислили величину стационарной центрации радикалов, равную $2 \cdot 10^{13}$ *см*$^{-3}$.

Выводы

Применена методика прерывистого освещения к исследованию реакции опного обмена между $CH_2J^*_2$ и J_2.

. Измеренное в условиях наших опытов среднее время жизни ради- в равно $2 \cdot 10^{-2}$ сек.

. Вычисленная константа скорости реакции $CH_2J^* + J$ равна $^{-12}$ *см*^{3}/*сек*. Для стационарной концентрации радикалов получена чина $2 \cdot 10^{13}$ *см*$^{-3}$.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
31. VII. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. D. J. Sibbett, R. M. Noyes, J. Amer. Chem. Soc., 75, 761, 1953.
2. М. Б. Нейман, В. Б. Миллер, Ю. М. Шаповалов, Вопросы х ческой кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, стр. 22.
3. R. M. Noyes, J. Zimmerman, J. Chem. Phys., 18, 656, 1950.
4. H. W. Melville, G. M. Burnett, Investigation of rates and mechar of reactions tersc. Publ., N. Y.— London, 1953, стр. 133.

A STUDY OF THE ISOTOPIC EXCHANGE BETWEEN CH_2J_2* AND J_2 BY TH INTERMITTENT ILLUMINATION METHOD

V. B. Miller, ***M. B. Neiman*** and ***S. P. Solodovnikov*** *(Moscow)*

Summary

The intermittent illumination technique has been utilized in studying the iso exchange reaction between CH_2J_2 and J_2. The mean life fime of the radicals meas under the conditions of our experiment has been found to equal 2.10^{-2} sec.

The rate constant of the reaction $CH_2J + J$ has been calculated and found t $3 \cdot 10^{-12} cm^3/sec$. Determination of the steady state concentration of radicals gave a v of $2 \cdot 10^{13}$ cm^{-3}.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 2

РАДИАЦИОННОЕ ОКИСЛЕНИЕ АЗОТА

IV. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ И РОЛЬ ИОНОВ В РЕАКЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий

В статьях [1,2] были изложены данные о механизме окисления азота ı действием медленных и быстрых электронов. Было установлено, что ррость реакции имеет второй порядок; константа скорости пропорцио-льна вероятности ионизации азота и зависит от вероятности рекомбина-ı ионов. Энергия активации реакции, измеренная при давлении 1 *мм* ст., составляет 7,4 *ккал/моль*. Выход реакции при низких давлениях ра-ı 6 молекулам NO_2 на 100 eV или 2 молекулам NO_2 на 1 ион N_2^+. Таким разом, механизм реакции окисления азота при низких давлениях может ть объяснен химическими реакциями ионов азота.

Было существенно выяснить величину энергии активации реакции и более высоких давлениях, а также, каковы соотношения в этих усло-ях между энергетическим выходом реакции и выходом на пару ионов: кова роль ионов азота в этих условиях.

Мы исследовали температурную зависимость скорости реакции при влении 1 *атм* при действии быстрых электронов с энергией $\sim$200 keV. скольку при таких энергиях электронов нет возможности существенно менять величину функции ионизации, концентрация ионов варьирова-сь выводом тех или иных ионов из зоны реакции на специальные зонды. этой статье приводятся некоторые данные о роли процессов рекомбина-и и нейтрализации ионов в данной реакции, а также некоторые кине-ческие зависимости.

Экспериментальная часть

Методика измерений. В качестве источника электронов применялась ктронно-ускорительная трубка с выведенным пучком. Энергия электронов на ходе из прибора составляла около 200 keV. Электронный пучок через алюминиевую льгу проходил в реакционный сосуд. Сосуд имел несколько впаянных электриче-их вводов и находился в электрической печи: Впуск газа осуществлялся снизу рез змеевик в печи, выпуск — через капиллярную трубку под мембраной. Темпера-ра измерялась в центре сосуда термопарой в чехле.

Энергия электронного пучка определялась в калориметре с дестиллированной дой. Выделяющаяся при разложении воды гремучая смесь скапливалась под мембра-й, направленной выпуклостью вверх, и попадала под действие электронного пучка. к известно, выход продуктов разложения воды под действием быстрых элект-нов составляет $\sim$1,5 молекулы на 100 eV [3]. Выход реакции окисления во-рода в гремучей смеси при температурах до 25° составляет $\sim$ 10 молекул воды 100 eV [4]. При повышении температуры выход реакции увеличивается. Поэтому наших опытах происходило практически полное превращение гремучей смеси, и глощением энергии при разложении воды можно было пренебречь. Если прене-ечь обратной реакцией и принять выход радиолиза равным 1 молекуле воды на 0 eV, то ошибка в этих опытах не превысила бы 2,5%.

Калориметр был откалиброван по нагревателю, питаемому постоянным током. ыло установлено, что прирост температуры воды прямо пропорционален мощности точника энергии. Чувствительность прибора составляла 10^{-2} *град./мин.вт.* При коряющем напряжении 200 kV энергия пучка, прошедшего алюминиевую фольгу лщиной 12 μ, составляла 96 keV на электрон; энергия пучка, прошедшего две фольги

толщиной 24 μ и слой воздуха 2,5 *см*, составляла 42 keV на электрон. Близкие резу таты были получены также при измерении токов насыщения методом ионизацион камеры.

Окислы азота анализировались спектрофотометрически. Длина кюветы сост ляла 2 *м*. Фототок усиливался умножителем. В исследованном интервале концент ций оптическая плотность газовой смеси была пропорциональна концентрации N Увеличение оптической плотности в приборе составляло 0,25 при 395 mμ и 0,16 410 mμ на 1% NO_2.

Были определены зависимости количества образующейся NO_2 от продолжите ности облучения, скорости пропускания газа и интенсивности облучения. Было следовано также влияние напряженности электрического поля, создаваемого в ре ционной зоне. Для определения зависимости коэффициента рекомбинации ион от температуры, а также зависимости выхода реакции от напряженности электри ского поля были сняты соответствующие вольтамперные характеристики несамос ятельных разрядов, вызываемых прохождением электронного пучка между в денными в сосуд электродами.

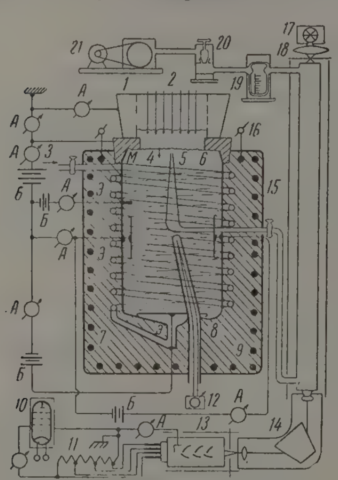


Рис. 1. Схема установки. *А* — микроамперметры и гальванометры; *Б* — батареи; *Э* — электроды; *М* — мембраны; *1* — электронный ускоритель; *2* — электронный пучок; *3* — впуск газа из очистительной установки; *4* — выпуск газа из сосуда; *5* — реакционный сосуд; *6* — шлиф; *7* — змеевик; *8* — термопара в чехле; *9* — электрическая печь; *10* — выпрямитель с электронной стабилизацией; *11* — делитель напряжения; *12* — потенциометр постоянного тока; *13* — фотоумножитель; *14* — монохроматор; *15* — кювета в кожухе; *16* — питание печи; *17* — кинолампа в кожухе; *18* — коллиматор; *19* — реометр; *20* — вентильный регулятор скорости пропускания; *21* — насос

Стационарная концентрация ионов в сосуде измерялась по заряду, стекающе на зонд. Величина тока разряжающихся частиц составляла менее 30 μA и поэто не могла существенно влиять на стационарную концентрацию ионов. Общее количе во образующихся ионов при действии электронного пучка определялось методом ион зационной камеры. Величины токов насыщения составляли до 70 mA.

Схема установки, в которой производились измерения, приведена на рис. 1.

Для определения эффективности процессов ионизации с образованием разли ных ионов в азото-кислородных смесях были проведены масс-спектрометричес измерения в воздухе, очищенном от воды и углекислого газа. Измерения произво лись на приборе с 60°-ным отклонением ионного пучка в магнитном поле при давл нии 10^{-4}—10^{-5} *мм* рт. ст.

Обсуждение результатов

Временная и температурная зависимост скорости реакции. Как следует из зависимости концентраци образующей NO_2 от продолжительности облучения, стационарная конце трация NO_2 составляет ~ 6%. На рис. 2 приведена зависимость кол чества NO_2 от скорости пропускания газа через реакционный сосуд. Кол чество образовавшейся NO_2 обратно пропорционально скорости пропуск ния или прямо пропорционально времени пребывания газа в зоне обл чения. Такой же результат получен в статической системе при ко центрации NO_2 до 2,5% и продолжительности облучения до 3 час. в сос дах объемом до 6 *л*. Некоторые данные, характеризующие накоплен NO_2 в статических условиях, приведены в табл. 1.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие выполняемость ура нения второго порядка, которое было ранее установлено для этой реа

и на основании зависимостей скорости реакции от состава смеси [1, 2]:

$$\frac{dp_{NO_2}}{dt} = kp_{N_2}p_{O_2}. \qquad (1)$$

Как показывает постоянство константы скорости, уравнение (1) удовлетворительно выполняется. Некоторый спад константы скорости второго рядка связан с протеканием обратной реакции разложения NO_2. Рас- константы скорости обратной реакции для концентраций NO_2 3 до 6% показывает, что постоянство константы скорости второго поряд- для этой реакции выполняется более точно, чем константы скорости рвого порядка.

Таким образом, зависимость ско- сти реакции от времени в стати- кой и проточной системах соот- ствуют уравнению второго поряд- Такой же результат был получен электрических разрядах в работе

Принимая второй порядок для кций образования и разложения уокиси азота, находим из равен- а скоростей образования и распа- NO_2 в стационарном состоянии: и давлении 1 *атм* и 40° С эффектив- константа скорости реакции спада окислов примерно в 50 раз льше константы скорости реакции разования.

Таблица 1

Концентрация NO_2 в зависимости от продолжительности облучения быстрыми электронами при различных интенсивностях облучения в статической системе

Объем сосуда, *см*³	6200	2100	2100
Интенсивность облучения, eV *сек.*$^{-1}$ *см*$^{-3}\cdot10^{-15}$	0,42	0,75	1,25
Продолжительность облучения, минуты	Концентрация NO_2, объемн. %		
7,5	0,10	0,20	0,33
12,5	0,18	0,33	0,53
17,5	0,25	0,47	0,74
25,0	0,35	0,66	1,04
32,5	0,45	0,86	1,33
37,5	0,51	0,95	1,53
45,0	0,61	1,16	1,86
52,5	0,72	1,35	2,14
60,0	0,82	1,53	2,45

Количество образующейся NO_2 пропорционально интенсивности об- ления при условии, что концент- ция NO_2 далека от стационарной бл. 3). При концентрации выше % NO_2 пропорциональность нару- ется. При концентрации выше 6% NO_2 увеличение интенсивности об- ления практически не влияет на выход реакции.

В табл. 4 приведены данные, характеризующие зависимость количества разовавшейся NO_2 от температуры для разных серий опытов. Как видно данных, с ростом температуры количество NO_2 увеличивается и дости- т максимума приблизительно при 200° С. Начинающийся после спад хода реакции, как это было установлено при измерениях токов насыще- при этих температурах (см. ниже), соответствует попаданию электрон- о пучка на стенку сосуда в результате значительного уменьшения отности газа при высоких температурах. При дальнейшем увеличении пературы все большая часть пучка попадает на стенку, и, следовательно, меньшая часть энергии электронов поглощается в газе, что и приводит уменьшению выхода реакции.

Зависимость логарифма константы скорости реакции второго порядка температуры при давлении 1 *атм* показывает, что уравнение Аррениуса влетворительно выполняется.

Для различных серий опытов получаются несколько различные ве- чины энергии активации от 1,2 до 1,7 *ккал/моль*. Однако разброс не пре- шает пределов точности измерений. В опытах при низких давлениях имерно в том же интервале температур нами была найдена энергия ак- ации равная 7,4 ±1 *ккал/моль*.

Энергетический выход реакции. Как нами было ановлено ранее [1,2], энергетический выход реакции окисления азота исит от состава смеси, давления и вероятности ионизации молекулы

Таблица 2

Константа скорости второго порядка реакции окисления азота

Длительность облучения, минуты	Концентрация NO_2, объемн.%	Скорость реакции, молек. $см^{-3}$ $сек.^{-1} \times 10^{-18}$	Константа скорости $см^3$ $молек.^{-1}$ 1.10^{-2}
1,5	0,22	0,73	5,09
3,1	0,45	0,71	5,12
6,2	0,88	0,68	5,07
9,4	1,29	0,65	5,04
12,5	1,68	0,62	4,92
15,6	2,05	0,59	5,03
18,7	2,40	0,56	4,91
21,9	2,74	0,55	4,85
25,0	3,07	0,52	4,78

Таблица 3

Концентрация NO_2 в зависимости интенсивности облучения. Экспозиц 45 мин.

Интенсивность облучения eV $сек.^{-1}$ $см^{-3} \cdot 10^{-19}$	Концентрация NO_2, объемн.% в сосуде:		
	430, $см^3$	1500, $см^3$	2100, см
0,45	1,51	0,43	0,32
0,95	3,25	0,93	0,66
1,42	4,28	1,38	0,98
1,84	5,05	1,85	1,32
2,24	5,61	2,23	1,58
2,63	5,95	2,62	1,86
3,42	6,01	3,31	2,35
4,21	6,02	3,95	2,81
5,26	6,03	4,81	3,42
6,67	6,03	5,80	4,13

Таблица 4

Концентрация NO_2 в зависимости от температуры для разных серий опытов. Объ сосуда 1500 $см^3$, интенсивность облучения $2{,}9 \cdot 10^{10}$ eV/сек., экспозиция 20 м

T, °K	Концен. NO_2, объемн.%	*T*, °K	Концен. NO_2, объемн. %	*T*, °K	Концен. NO_2, объемн. %	*T*, °K	Концен. NO_2, объемн.
293	1,30	293	1,35	297	1,50	293	1,42
313	1,35	319	1,41	323	1,58	320	1,48
347	1,53	357	1,64	358	1,80	340	1,63
371	1,73	373	1,80	378	2,03	368	1,82
394	1,94	383	1,92	389	2,16	385	1,98
408	2,09	403	2,21	401	2,32	403	2,15
422	2,22	416	2,48	410	2,43	419	2,30
438	2,36	426	2,51	428	2,60	440	2,45
453	2,43	453	2,52	448	2,75	458	2,58
467	2,46	465	2,49	461	2,78	470	2,63

Таблица 5

Энергетический выход реакции окисления азота под действием быстрых электронов. Смесь состава 20% O_2 + 80% N_2

Продолжительность облучения, минуты	*T*, °C	Количество образовавшейся NO_2, *мг*	Поглощенная энергия, $eV \cdot 10^{-21}$	Выход, молек./100 eV
60	15	97,0	94,2	1,35
50	45	88,6	78,5	1,48
45	65	86,8	70,6	1,61
60	86	127,3	94,2	1,77
50	105	115,5	78,5	1,93
35	126	89,7	55,0	2,14
30	145	86,7	47,1	2,41
45	172	157,8	70,6	2,93
35	193	133,2	55,0	3,17
30	205	114,0	47,1	3,18

ота. Результаты этой работы указывают также на то, что энергетический ход существенно изменяется в зависимости от температуры. Некоторые лученные нами данные приведены в табл. 5. Энергетический выход акции при давлении 1 *атм* для смеси состава воздуха составляет 1,3÷ 1,5 молекулы NO_2 на 100 eV при 15—20°. С увеличением температуры ход возрастает и достигает при температуре ~200° 3÷3,5 молекулы $)_2$ на 100 eV.

Зависимость выхода реакции от концентрации ионов. Ранее было найдено, что скорость реакции пропорциональна вероятности ионизации азота. Для того чтобы получить прямое дтверждение определяющей роли ионов, были поставлены опыты, в торых положительные и отрицательные заряды выводились из сферы акции на специальные электроды.

Одновременное вытягивание из зоны реакции положительных и отрицательных ионов осуществлялось наложением электрических полей

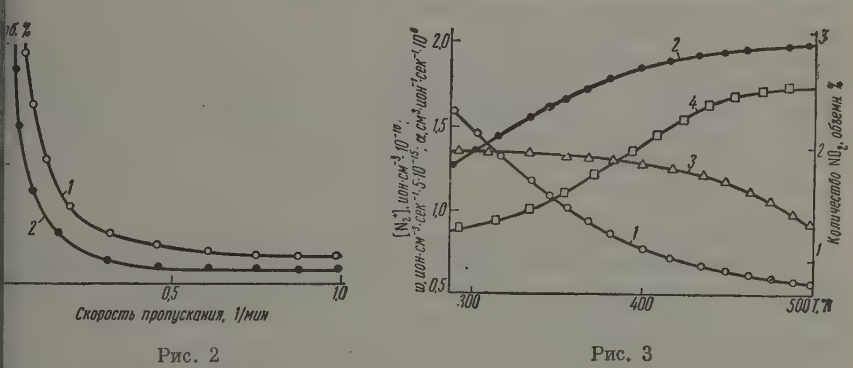


Рис. 2 Рис. 3

. 2. Зависимость количества NO_2 от скорости пропускания *1* — ток 100μ A; *2*— 50 μA. Объем сосуда 1,5 *л*

. 3. *1* — зависимость коэффициента рекомбинации ионов; *2* — стационарной центрации ионов азота; *3* — скорости образования ионов азота и *4* — скорости обования NO_2 от температуры. Сила тока 50 μA, энергия электронов 200 keV, объем сосуда 1,5 *л*

именялись поля, направление которых было перпендикулярно, паралльно и противоположно направлению электронного пучка. Раздельное тягивание положительных или отрицательных ионов производилось при мощи отрицательно или положительно заряженного зонда.

При одновременной нейтрализации на электродах одного положительго и одного отрицательного ионов выход реакции снижается на 0,25 лекулы NO_2. При нейтрализации одного отрицательного иона выход акции увеличивается на 0,18 молекулы NO_2. Складывая эти величины, ем, что при нейтрализации одного положительного иона выход реаки должен уменьшаться на 0,43 молекулы NO_2. Как следует из полученх данных при нейтрализации одного положительного иона выход действительно уменьшается на 0,42 молекулы NO_2. Таким образом, вывод ионов сферы реакции существенно влияет на ход реакции окисления.

Поскольку в азотно-кислородных смесях при невысоких температурах давлениях порядка 1 *атм* все тепловые электроны, появляющиеся при низации частиц газа, захватываются молекулами кислорода, можно иближенно считать, что все отрицательные ионы являются ионами O_2^-. омарные отрицательные ионы O^- образуются только в одном из процес, при которых образуются атомарные положительные ионы, а именно: $\rightarrow O^+ + O^-$. Поэтому концентрация ионов $[O^{2-}]$ во всяком случае не прексходит концентрации положительных ионов $[O^+]$. Как следует из наших

данных*, среди положительных ионов концентрация $[O^+]$ составляет око 3,5%. Следовательно, ошибка будет невелика.

Увод одного положительного иона уменьшает выход реакции, прич найденное уменьшение соответствует величине выхода в 1,3 молекулы N на 100 eV. Это совпадает с независимо определенной величиной суммарно выхода реакции на поглощенную энергию, которая в данных условиях ра на 0,49 молекулы NO_2 на пару ионов или 1,5 молекулы на 100 eV **.

Следовательно, реакция окисления в данных условиях целиком опр деляется первичной ионизацией азота и вторичными процессами реко бинации ионов. Эти данные совпадают с ранее установленным факто что константа скорости реакции пропорциональна вероятности иониз ции азота [1].

Ускорение реакции при выводе из реакционной зоны отрицательн ионов, в основном O_2^-, и замедление реакции при нейтрализации ион N_2^+ и O_2^- показывает, что процессы рекомбинации ионов $N_2^+ + O_2^-$ и не трализация ионов азота на электродах $N_2^+ + [e]$ уменьшают выход реа ции, что также подтверждает ведущую роль ионов N_2^+ в этом процессе следовательно, отрицательную роль процессов рекомбинации ионов.

В статье [2] нами в выражение для константы скорости реакции б введен коэффициент рекомбинации ионов α, который определяет стаци нарную концентрацию ионов. Поскольку в литературе отсутствует анал тическое выражение для зависимости коэффициента α от температуры имеющиеся экспериментальные данные неполны, мы исследовали эту з висимость в интересующем нас интервале температур.

На рис. 3 приведены полученные данные. Скорость образования ион под действием электронного пучка w, как и следовало ожидать, не зави от температуры, поскольку процессы ударной ионизации не имеют энерг активации в условиях, если термическая ионизация при этих температур еще не может иметь места***.

Стационарная концентрация ионов $[N_2^+]$ возрастает, что связан уменьшением скорости рекомбинации противоположно заряженных нов с температурой. Нейтрализацией ионов на стенках в этих опытах мож пренебречь (при атмосферном давлении число соударений ионов со стен в $2{,}5 \cdot 10^5$ раз меньше числа двойных соударений и в $1{,}5 \cdot 10^9$ раз мень числа актов рекомбинации ионов в объеме).

На рис. 3 приведена для сравнения также зависимость количес образовавшейся NO_2 от температуры. Как видно на графике, зависимо стационарной концентрации ионов и количества образовавшейся N от температуры симбатны друг другу.

Коэффициент рекомбинации α связан со стационарной концентрац ионов и скоростью ионизации. При условии, что нейтрализацией ио на стенках сосуда можно пренебречь, справедливо выражение:

$$\frac{d[u^+]}{dt} = w - \alpha[u^+][u^-],$$

---

* Масс-спектрометрически нами было установлено, что при энергии электро 40 eV соотношение ионов в сухом воздухе таково: $[N_2^+] : [O_2^+] : [N^+] : [O^+] = 100 : 20{,}1 : 9{,}2 : 3{,}5$.

** Так как среди положительных ионов концентрация молекулярных ионов составляет 75%, то уменьшение выхода при уводе только иона N^+_2 соответст 1,7 молекулы NO_2 на 100 eV, что также в пределах ошибок опытов совпадает с пр денной выше величиной суммарного выхода.

*** Впрочем, с дальнейшим увеличением температуры скорость образования ио начинает уменьшаться, что связано с уменьшением количества энергии электро поглощаемой в газовой фазе. Повышение температуры уменьшает плотность г в результате чего электронный пучок попадает на стенку и поглощается стеклом. этом на стенках реакционного сосуда были отчетливо заметны пятна расплавлен стекла. Уменьшение количества энергии, поглощаемой в газовой фазе, приводи уменьшению выхода реакции при температурах около 200° или несколько выше. это указывают приведенные выше в табл. 4 данные, характеризующие зависим концентрации образовавшейся NO_2 от температуры.

е $[u^+]$ — концентрация положительных ионов, $[u^-]$ — концентрация рицательных ионов, w — число ионов, образующихся при облучении в иницу времени, α — коэффициент рекомбинации.

В стационарном состоянии:

$$\frac{d[u^+]}{dt}=\frac{d[u^-]}{dt}=0. \qquad (3)$$

При атмосферном давлении в азотнокислородных смесях все тепловые ектроны захватываются молекулами кислорода, поэтому концентраей свободных электронов можно пренебречь. В соответствии с этим ловие электронейтральности газа запишем в виде:

$$[u^+]=[u^-]. \qquad (4)$$

Подставляя (3), (4) в уравнение (2), получаем

$$\alpha=\frac{w}{[u^+]^2}. \qquad (5)$$

Зависимость коэффициента рекомбинации от температуры, рассчитанная уравнению (5), приведена на рис. 3. Как видно на графике, с увеличеием температуры коэффициент рекомбинации уменьшается.

Функция $\alpha=f(t)$ в интервале 0—200° С аппроксимируется уравнением:

$$\alpha\cdot 10^6\approx\frac{770}{T}-1{,}05. \qquad (6)$$

Как показывает расчет по этому уравнению, концентрация ионов при величении температуры от 0 до 200° возрастает примерно в 1,6 раза, в время как выход реакции на поглощенную энергию увеличивается приерно в 2 раза. Таким образом, установленная величина кажущейся энерги активации при давлении 1 *атм* может быть объяснена увеличением онцентрации ионов с температурой вследствие уменьшения коэффициента екомбинации.

В условиях опытов при низких давлениях рекомбинация ионов в объее не может играть значительной роли. Принимая по данным [6] для коэфициента рекомбинации в воздухе при давлении 0,1 *мм* рт. ст. $\alpha = 2\cdot 10^{-9}$ ^{3}/*сек.*, получаем, что при давлении 0,1 *мм* рт. ст. число актов комбинации в $2{,}5\cdot 10^3$ раза меньше числа двойных соударений этих онов. Таким образом, рекомбинацией ионов при низких давлениях можно енебречь.

При давлениях порядка 1 *атм*, принимая по данным [7], для коэффиента рекомбинации в воздухе при 15° $\alpha=1{,}6\cdot 10^{-6}$ *см*^{3}/*сек.*, получаем, что сло рекомбинаций в $0{,}6\cdot 10^4$ раза больше числа двойных соударений. то различие в условиях рекомбинации ионов, по-видимому, и является новным фактором, вследствие которого процесс окисления азота при мосферном давлении протекает с меньшим энергетическим выходом, м при низких давлениях.

Константа скорости уравнения (1) может быть выражена следующим разом [8]:

$$k=\frac{I}{\varepsilon_0}\sqrt{\frac{k_1RT}{\alpha Mp}}\,e^{-E_0/kT}\int\limits_0^{\varepsilon_{\text{макс}}}F(\varepsilon)\,q(\varepsilon)\,d\varepsilon, \qquad (7)$$

е I — интенсивность облучения, T — температура, p—давление, α — эффициент рекомбинации ионов, $q(\varepsilon)$ — функция ионизации азота, ε) — функция распределения излучения в спектре, ε_0— энергия иониции молекулы азота, M — молекулярный вес азота, R — газовая пооянная, k_1— эффективная константа образования химически активных стиц, E_0— энергия активации реакции.

Выводы

1. Исследована зависимость скорости реакции окисления азота п атмосферном давлении от экспозиции и температуры при облучении бы рыми электронами с энергией до 200 keV. Количество образующей NO_2 при концентрациях до 2% прямо пропорционально продолжительнос и интенсивности облучения.

Временная зависимость соответствует второму порядку скорости реа ции. Энергия активации составляет 1,3—1,7 *ккал/моль*.

2. Энергетический выход реакции при давлении 1 *атм* возрастает от до 3,5 молекулы NO_2 на 100 eV с повышением температуры с 20 до 250°

3. Исследовано влияние вывода ионов из сферы реакции на проц окисления. Полученные данные подтверждают определяющую роль и нов азота.

Определена зависимость коэффициента рекомбинации ионов от темп ратуры.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Сб. «Действие ионизирующ излучений на неорганические и органические системы», Изд-во АН СССР, М., 19 стр. 145.
2. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Сб. «Действие излучений на не ганические и органические системы, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 171.
3. C. J. Hochanadel, S. C. Lind, Ann. Rev. Phys. Chem., 7, 83, 1956.
4. S. C. Lind, D. C. Bardwell, J. Amer. Chem. Soc., 41, 531, 1919.
5. М. Т. Дмитриев, Ж. физ. химии. 32, 2418, 1958.
6. А. Энгель, М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в зах, ОНТИ, М.— Л., т. 1, 1935, стр. 221.
7. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме, ГИТТЛ, М.— 1947, стр. 246.
8. М. Т. Дмитриев, С. Я. Пшежецкий, Тр. 1-го Всесоюзного совещан по радиационной химии, Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 27.

THE RADIATION OXIDATION OF NITROGEN

IV. TEMPERATURE DEPENDENCE AND THE PART PLAYED BY IONS IN THE REACTIO UNDER THE ACTION OF FAST ELECTRONS

***M. T. Dmitriev* and *S. Ya. Pshezhetskiǐ* (*Moscow*)**

Summary

A study has been made of the oxidation of nitrogen at atmospheric pressure and te peratures from 0 to 200° C, on irradiation by fast electrons with energies up to 200 Ke The reaction is of the second order. The activation energy is 1.3 — 1.7 *kcal/mole*. T steady state concentration of NO_2 at 1 *atm* pressure and a temperature of 40° is about 6 With concentrations up to 2% the NO_2 formed is proportional to the duration and int sity of the irradiation.

The effect of the removal of ions from the reaction zone has been investigated. T results obtained confirm the proposition made earlier that the oxidation reaction is d termined by the ionization of nitrogen and the recombination and neutralization of io The temperature dependence of the recombination of the ions has been determined.

The reaction yield at pressures of 1 *atm* in a mixture of the composition of air increas from 1.3 to 3.5 molecules NO_2 per 100 eV on raising the temperature from 20 to 250°

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 2

КИНЕТИКА СИНТЕЗА АММИАКА ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ В УСЛОВИЯХ ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

Д. Ф. Соколова, Н. М. Морозов и М. И. Темкин

Вопрос о возможном влиянии диффузионных явлений на скорость син-за аммиака был впервые рассмотрен В. А. Ройтером [1]. Эксперименталь-е исследования, проведенные за последние годы [2—7], привели к вы-ду о необходимости учета диффузионного торможения. Однако методики, пользованные в цитируемых работах, не свободны от недостатков. О роли ффузии заключали, в первую очередь, по уменьшению производитель-сти катализатора при увеличении размера его зерен в условиях проточ-й системы. Между тем это явление может иметь и другое происхожде-е. Если размер зерен катализатора сравним с размером реактора, как это ло в работах [2—4,6], гидродинамические условия эквивалентны проско- части газовой смеси мимо катализатора. Реакция синтеза аммиака тор-зится ее продуктом. В случае такой кинетики проскок, даже при малых епенях превращения, снижает производительность катализатора, пото- что фактическая концентрация продукта у наружной поверхности зе-н катализатора выше средней концентрации, измеряемой в отходящей зовой смеси. При данном диаметре реактора эффект проскока тем замет-е, чем больше размер зерен катализатора, поэтому неучет этого эффекта иводит к преувеличенной оценке диффузионного торможения.

Сходные соображения, по-видимому, применимы и к методу диафрагм А. Ройтера [5]. Утверждение, что в условиях метода диафрагм концен-ации компонентов у внешней поверхности каждого участка диафрагмы вны концентрациям их в отходящем газе, высказано в цитируемой работе] без экспериментального или теоретического обоснования.

Указанные трудности устраняются применением проточно-циркуля-онной системы [8], независимо от того, проводится ли варьирование змеров зерен катализатора, или используется метод диафрагм. При статочной скорости циркуляции проскок не имеет значения.

Проточно-циркуляционный метод был использован В. Н. Шишковой, . П. Сидоровым и М. И. Темкиным [9] для изучения роли диффузионных кторов в реакции синтеза аммиака при давлениях 100—300 *атм* на про-ышленном катализаторе.

В настоящей работе проточно-циркуляционным методом была изуче- роль диффузионного торможения в синтезе аммиака при атмосферном влении и давлениях ниже атмосферного. В этих условиях, как будет казано ниже, характер диффузионного процесса отличается от наблю-емого при высоких давлениях.

Экспериментальная часть

Методика эксперимента. Проточно-циркуляционная сис-ма, примененная в данной работе, несколько отличалась от описанной нее [8]. Наряду с основным циклом, содержавшим реактор, функцио-ировал дополнительный цикл, заменявший ввод исходной газовой смеси вывод реагирующей смеси в описанной ранее схеме. Он содержал охлаж-емую жидким воздухом ловушку для вымораживания аммиака и рео-

метр. Так как степень превращения азотоводородной смеси была ма и в системе имелся резервуар азотоводородной смеси, то давление ос валось практически постоянным. Чтобы сделать возможным непрерывн отбор проб, имелись два параллельных дополнительных цикла, вклю шихся попеременно. Скорость реакции определялась по количеству миака, вымороженного в дополнительном цикле за единицу времени.

Проточно-циркуляционная система с дополнительной циркуляц позволяет легко проводить реакцию синтеза аммиака при различных д лениях от атмосферного и ниже. Повторное использование газовой см обеспечивает высокую степень ее чистоты.

Схема установки приведена на рис. 1. Основной цикл содержал реакцион сосуд с катализатором *1* и стеклянный электромагнитный циркуляционный насо Скорость циркуляции в нем составляла около 500 *л/час*. Объем слоя катализат был от 0,3 до 1 *см*^{3}. Дополнительный цикл включал ловушку со стеклянным фильт

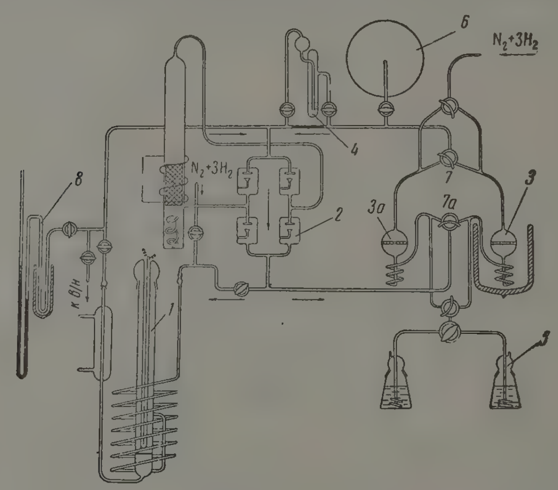


Рис. 1. *1* — реакционный сосуд; *2* — циркуляционный насос; *3* — ловушки, *4* — реометр, *5* — поглотительные склянки; *6* — колба (резервуар); *7* — *7а* — распределительные краны; *8* — манометр

3 или *3а* и реометр *4*. Поток газа в нем варьировался в пределах от 5 до 30 *л/час*. Д жение газа в дополнительном цикле обусловлено перепадом давления в реакцион сосуде, таким образом, один насос обеспечивает движение газа в обоих циклах.

Отбор части газовой смеси из основного цикла в дополнительный производ при помощи распределительных трехходовых кранов *7* и *7а*. Вымороженный в вушке аммиак выдували затем током азотоводородной смеси в поглотительную скля *5* или *5а*, где он поглощался 0,1 *N* раствором серной кислоты. Избыток кислоты титровывали. Когда в одной ловушке происходило вымораживание аммиака, в дру проводилась продувка. Для уменьшения падения давления за счет реакции к сист был подключен резервуар *6*— буферная колба емкостью около 13 *л*. Колба подк чена за ловушкой по ходу газа, поэтому в колбе находится азотоводородная см не содержащая аммиака, и наличие колбы большого объема не замедляет достиже системой стационарного состояния.

Система была снабжена ртутным манометром *8*, отделенным ловушкой, охла даемой жидким воздухом.

Применялся обычный катализатор — плавленый магнетит с добавк Al_2O_3 и K_2O. Он восстанавливался азотоводородной смесью в течение 50 ч. при объемной скорости 20 000 час.$^{-1}$ с постепенным подъемом темпе туры от 300 до 500°C.

Экспериментальные результаты. Опыты провод лись с азотоводородной смесью стехиометрического состава в облас

емператур от 350 до 500°C при различных объемных скоростях протока вычисляемых по скорости газа в дополнительном цикле) и давлениях ,0, 0,5 и 0,25 *атм*.

Концентрации аммиака, приведенные в таблицах, представляют средние значения из нескольких анализов.

Таблица 1

Синтез аммиака при различных давлениях на зернах катализатора 0,25—0,5 *мм* (объем катализатора 0,33 *см*³, вес невосстановленного катализатора 0,93 *г*)

Температура, °C	Объемная скорость протока, час⁻¹	Концентрация аммиака, объемн. %	Относительный выход x	$k \cdot 10^{-3}$ по уравнению (1), $атм^{1/2}/час$
		1 *атм*		
500	73800	0,0927	0,747	93,5
475	73800	0,102	0,630	49,2
	67200	0,106	0,655	50,8
450	67200	0,105	0,483	20,5
	36500	0,126	0,578	18,8
400	73800	0,0618	0,149	1,8
	63200	0,0632	0,152	1,59
	36900	0,0926	0,223	1,92
350	67200	0,0429	0,049	0,165
	36900	0,0558	0,065	0,15
		0,5 *атм*		
500	39600	0,0545	0,880	93,0
475	39600	0,0657	0,810	53,8
450	37800	0,0703	0,644	19,0
400	37800	0,0597	0,287	2,38
350	37800	0,0313	0,073	0,141
		0,25 *атм*		
450	21500	0,0435	0,800	19,1
400	21500	0,0435	0,418	2,27

В табл. 1 и на рис. 2 представлены результаты измерения скорости синтеза на зернах катализатора от 0,25 до 0,5 *мм*.

Приведенные в таблице величины k вычислены по уравнению:

$$k = P^{0,5} V \frac{x^2}{1 - x^2}, \qquad (1)$$

де x — относительный выход NH_3 (отношение выхода к равновесному выходу), V — объемная скорость протока, P — давление [8]. Равновесные выхода определялись по константам равновесия [10].

Уравнение (1) отвечает уравнению для скорости реакции [11]

$$\omega = k_1 p_{N_2} \left(\frac{p^3_{H_2}}{p^2_{NH_3}}\right)^{\alpha} - k_2 \left(\frac{p^2_{NH_3}}{p^3_{H_2}}\right)^{1-\alpha} \qquad (2)$$

ри $\alpha = 0,5$, когда реакция проводится в проточно-циркуляционной системе степени превращения малы (k пропорциональна k_2). Величины k обнаруживают удовлетворительное постоянство при изменении p и V, поэтому ожно принять, что в рассматриваемых опытах диффузионное торможение е играло существенной роли. К обсуждению этого предположения мы вернемся ниже.

На графике (рис. 2) зависимости lg k от $1/T$ точки укладываются н прямую линию. Подсчитанная из наклона прямой энергия активаци реакции разложения аммиака $A=43\,000$ *кал/моль*.

Эта величина согласуется с полученными ранее (см. например, [9] В литературе приводятся также более высокие значения A (см., наприме [51]). Мы предполагаем обсудить эти расхождения в другом месте.

Изучение кинетики в диффузионной области было проведено на одно зерне катализатора правильной шарообразной формы диаметром 1,2 *см* Применение зерна правильной геометрической формы и большого размер позволило сопоставить с опытом уравнение кинетики синтеза аммиака диффузионной области, вытекающее и уравнения (2) в сочетании с законами диф фузии (см. ниже). Измерения были про ведены при давлениях 1,0, 0,5 и 0,25 *атм* в интервале температур от 50 до 500°С, пр различных объемных скоростях от 3 00 до 15 000 *час*$^{-1}$. Объемная скорость пр тока для сопоставимости данных вычи лялась как отношение объема газа (при веденного к 0°С и 1 *атм*), проходящего з 1 час в дополнительном цикле, к объем воображаемого слоя зерен, вес которог равен весу шарообразного зерна; резул таты измерений помещены в табл. 2.

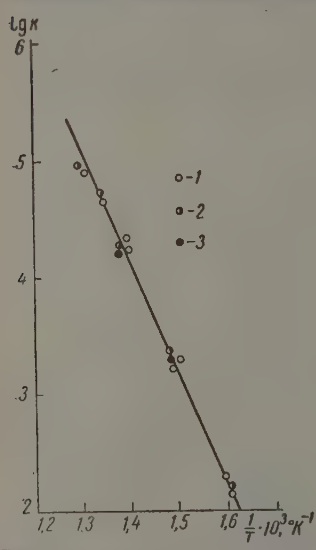


Рис. 2. 1 — 1 *атм*, 2 — 0,5 *атм*, 3 — 0,25 *атм*

Обсуждение кинетики в диффузионной области

Можно различать два предельных слу чая протекания реакции — кинетическа область, в которой производительност пористого зерна катализатора пропорци ональна его объему, и диффузионная о ласть (точнее, внутренняя диффузионна область), в которой производительност пропорциональна наружной поверхности зерна, потому что эффективна толщина работающего слоя зерна катализатора мала по сравнению с ра мерами зерна.

Рассмотрим течение реакции синтеза аммиака в диффузионной област принимая, что кинетика подчиняется уравнению (2) с $\alpha=0{,}5$. Будем считат степени превращения малыми, как это имеет место в опытах при низки давлениях. Тогда p_{N_2} и p_{H_2} практически постоянны, и скорость реакции я ляется функцией p_{NH_3} или концентрации аммиака c.

Пористое зерно катализатора будем рассматривать как квазинепреры ную среду, которая может быть охарактеризована некоторым эффекти ным коэффициентом диффузии D^*.

Для вычисления скорости реакции в диффузионной области можн считать наружную поверхность зерна катализатора плоской, так ка ее радиус кривизны велик по сравнению с эффективной толщиной работаю щего слоя. Тогда задача сводится к одномерной, и при стационарном пр текании реакции должно выполняться уравнение:

$$D^* \frac{d^2c}{dl^2} + \omega_c = 0, \quad (3$$

где l — расстояние от поверхности зерна и ω_c — скорость реакции, измеря мая числом молей аммиака, образующихся за единицу времени в едини объема зерна.

Концентрация аммиака c в уравнении (3) должна бы по смыслу ра

Таблица 2

интез аммиака при различных давлениях на зерне катализатора диаметром 1,2 *см*

мпература, °С	Объемная скорость протока, час$^{-1}$	Концентрация аммиака, объемн. %	Относительный выход, x	$k \cdot 10^{-3}$ по ур-нию (1) *атм* $^{1/2}$/*час*	k_D по ур-нию (11) *см/сек.*
			1 *атм*		
500	1500	0,0331	0,267	1,12	0,31
	13500	0,0352	0,284	1,22	0,31
	9000	0,0475	0,384	1,54	0,32
	4500	0,0632	0,510	1,61	0,30
450	14000	0,0364	0,167	0,38	0,15
	11000	0,0481	0,221	0,55	0,16
	9000	0,0543	0,249	0,585	0,16
	4600	0,0795	0,365	0,705	0,16
	3000	0,1045	0,480	0,920	0,17
400	15000	0,0275	0,0660	0,0647	0,050
	9000	0,0418	0,101	0,102	0,051
	4600	0,0709	0,170	0,136	0,050
350	14000	0,0235	0,0273		0,016
			0,5 *атм*		
500	8400	0,0248	0,400	1,12	0,34
450	8000	0,0293	0,269	0,42	0,16
	5500	0,0357	0,327	0,47	0,16
	2800	0,0484	0,444	0,50	0,14
400	8000	0,0262	0,126	0,91	0,058
	4700	0,0389	0,187	0,120	0,059
350	8400	0,0191	0,0442		0,017
			0,25 *атм*		
450	4500	0,0187	0,342	0,31	0,14
	4000	0,0222	0,408	0,39	0,17
	2100	0,0304	0,556	0,45	0,18
400	4000	0,0234	0,220	0,11	0,062

мотрения катализатора, как квазиоднородной среды, определяться отноением числа молей аммиака в элементе объема зерна катализатора к еличине этого элемента объема; она, следовательно, отличается от конентрации аммиака в газовой фазе, содержащейся в порах указанного лемента объема. Поскольку это отличие, однако, сводится к численному ножителю порядка единицы, мы его не будем учитывать. Это будет соотетствовать обычно принимаемому определению величины эффективного оэффициента диффузии D^*.

Почти во всем зерне катализатора, за исключением слоя у поверхности, практически не отличается от равновесного значения $c_{\text{равн}}$, при котором $_c = 0$. Поэтому интегрирование уравнения (3) дает (см., например [12])

$$\left(\frac{dc}{dl}\right)_{l=0} = \left(\frac{2}{D^*} \int\limits_{c}^{c_{\text{равн}}} \omega_c \, dc\right)^{1/2}, \tag{4}$$

це нижний предел интегрирования — значение c при $l = 0$.

Преобразование уравнения (2) при $\alpha = 0{,}5$ приводит к выражению [11]

$$\omega = \frac{k_2 (p_{\text{NH}_3})_{\text{равн}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2}} \left(\frac{1}{x} - x\right), \tag{5}$$

где $(p_{NH_3})_{равн}$ — равновесное значение p_{NH_3}, при этом

$$x = \frac{p_{NH_3}}{(p_{NH_3})_{равн}} = \frac{c}{c_{равн}}.$$

В уравнении (5) скорость реакции ω, в отличие от ω_c, определена таки образом, что за меру количества аммиака принято не число молей а давление, производимое аммиаком в единице объема. Поэтому

$$\omega_c = \frac{k_2 c_{равн}}{p_{H_2}^{3/2}} \left(\frac{1}{x} - x\right). \tag{6}$$

Из уравнений (4) и (6) получаем

$$\left(\frac{dc}{dl}\right)_{l=0} = \left[\frac{k_2 c^2_{равн}}{D^* p_{H_2}^{3/2}} (x^2 - 2 \ln x - 1)\right]^{1/2}. \tag{7}$$

Количество аммиака Ω, выделяющееся с 1 $см^2$ наружной поверхност зерна катализатора за единицу времени, может быть вычислено г уравнению:

$$\Omega = D^* \left(\frac{dc}{dl}\right)_{l=0}. \tag{8}$$

Следовательно:

$$\Omega = c_{равн} \left[\frac{D^* k_2}{p_{H_2}^{3/2}} (x^2 - 2 \ln x - 1)\right]^{1/2}. \tag{9}$$

При измерениях, проводимых проточно-циркуляционным методом

$$\Omega = \frac{Uc}{S}. \tag{10}$$

Здесь U — объем газовой смеси, выводимой из цикла реактора за единиц времени, измеренный при температуре и давлении зоны реакци S — наружная поверхность зерна катализатора. Из (9) и (10), учитыва что $p_{H_2} = 0{,}75\,P$, где P — общее давление, а $U = U_0 \frac{TP_0}{T_0 P}$, где U_0 — зна чение U, приведенное к давлению $p_0 = 1$ *атм* и температуре $T_0 = 273°$ К получаем

$$\frac{U_0 x}{S \sqrt{x^2 - 2 \ln x - 1}} = k_D \tag{11}$$

где

$$k_D = \left(\frac{T_0^2 P^{0,5} D^* k_2}{T^2 P_0^2 \cdot 0{,}75^{3/2}}\right)^{1/2}, \tag{12}$$

k_D — постоянная величина при данных P и T; k в уравнении (1) связа с k_2 равенством [8]:

$$k = \frac{T_0 k_2}{0{,}75^{3/2} P_0 T} \tag{13}$$

(опускаем численный множитель порядка единицы), поэтому

$$k_D = \left(\frac{k D^* T_0 P^{0,5}}{P_0 T}\right)^{1/2}. \tag{14}$$

Уравнение (9) эквивалентно полученному В. А. Ройтером и его авторами [5]. Форма, в которой уравнения даны здесь, удобна для нахождения D^* путем сопоставления результатов измерений в кинетической и диффузионной области.

Если U_0 выражено в *см³/час* и S в *см²*, то k_D по уравнению (11) получится единицах *см/час*, т. е. размерность k_D совпадает с размерностью линейной скорости. Так как k выражена согласно уравнению (1) в единицах *атм*$^{1/2}$/*час*, о при использовании уравнения (14) для вычисления D^* получаем величины единицах *см²/час*.

В табл. 2 приведены значения k, вычисленные по уравнению (1) и значения k_D по уравнению (11) из результатов опытов с зерном катализатора диаметром 1,2 *см*. Как видно из таблицы, величины k не постоянны при изменении объемной скорости и, кроме того, в десятки раз меньше величин k, полученных в кинетической области (табл. 1). Величины k_D для данных P и T в противоположность величине k обнаруживают удовлетворительное постоянство при изменении объемной скорости. Отсюда можно заключить, что в рассматриваемых опытах реакция протекала в диффузионной области.

В табл. 3 приведены значения D^* при 1 *атм*, вычисленные из величины k_D (табл. 2) и k для кинетической области (табл. 1), при помощи уравнения (14). Как видно из таблицы, в пределах точности опытов D^* почти не зависит от температуры, как и следовало ожидать.

Таблица 3

Эффективные коэффициенты диффузии D^* при 1 *атм*

t, °C	350	400	450	500
$D^* \cdot 10^{-3}$, *см²/сек*	8,7	7,7	8,6	7,0

Следует учесть, что условия восстановления для крупного зерна менее благоприятны, чем для мелких зерен, поэтому его каталитическая активность может быть несколько сниженной. Зерно диаметром 1,2 *см* после опытов, представленных в табл. 2, было пассивировано [13] и раздроблено, после чего было получено значение $k = 14{,}8 \cdot 10^3$ час$^{-1}$*атм*$^{1/2}$ при 450°, т. е. в 1,3 раза меньше, чем в табл. 1. Согласно уравнению (14) это означает, что величины D^* должны быть увеличены в 1,3 раза. Поэтому можно принять, что при 1 *атм*, $D^* = 1 \cdot 10^{-2}$ *см²/сек*.

Эта величина близка к значениям эффективного коэффициента диффузии в порах обычного (плавленого) катализатора синтеза аммиака при 1 *атм*, полученным из прямых измерений [5, 6]*.

Измерения при 300 *атм* и 500° дали значение эффективного коэффициента диффузии $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ *см²/сек*. [9], отвечающее обычному механизму диффузии, при котором D^* обратно пропорционален давлению. Этому соответствует $D^* = 0{,}36$ *см²/сек*. при 1 *атм*. Полученная в данной работе величина D^* значительно ниже. Отсюда следует, что существенную роль в механизме диффузии при 1 *атм* играют столкновения молекул аммиака со стенками пор катализатора. Однако, если бы осуществлялся чисто кнудсеновский механизм диффузии, величина D^* не должна бы зависеть от давления. В действительности, как видно из табл. 2, k_D практически не

* В работе [5] приведено значение $D^* = 1{,}2 \cdot 10^{-1}$ *см²/сек*. (при 450°) для таблетированного катализатора и указано, что для плавленого катализатора была получена величина, на порядок меньшая. Следовательно, для плавленого катализатора $D^* \sim 10^{-2}$ *см²/сек*.

зависит от давления: согласно уравнению (14), это означает, что D^* пропорциональна $P^{-0,5}$. Эта зависимость является промежуточной между ожидаемой для обычной и кнудсеновской диффузии. Поэтому можно предположить, что при давлениях порядка 1 *атм* наблюдается область, переходная от обычной к кнудсеновской диффузии.

Значение D^* позволяет судить о наибольшем размере частиц катализатора, при котором синтез аммиака еще протекает в кинетической области. Если пренебречь реакцией разложения аммиака, скорость синтеза обратно пропорциональна концентрации продукта (при $\alpha=0,5$).

Для реакции с такой кинетикой, происходящей в пористом сферическом зерне катализатора в условиях, когда диффузионное торможение невелико, но не полностью отсутствует, уменьшение скорости по сравнению с величиной, отвечающей кинетической области, определяется множителем $\left(1-\frac{1}{15}\frac{\omega_c a^2}{D^* c}\right)$, где a — радиус зерна [12]. Практически можно определить радиус зерна, отвечающий границе кинетической области $a_{\text{гр}}$, условием

$$\frac{\omega_c a_{\text{гр}}^2}{D^* c}=1, \qquad (15)$$

при выполнении которого снижение скорости реакции благодаря диффузии равно $^1/_{15}$, т. е. 7%.

В проточно-циркуляционной системе

$$\omega_c=\frac{Uc_1}{W}, \qquad (16)$$

где W — объем катализатора. Введем время контакта τ при помощи равенства

$$\tau=\frac{W}{U}. \qquad (17)$$

Тогда условие (15) дает весьма простое соотношение

$$a_{\text{гр}}=\sqrt{D^*\tau}, \qquad (18)$$

Рассмотрим в качестве примера опыт при 450° С и 1 *атм* с объемной скоростью 67 200 час$^{-1}$ (табл. 1). Время контакта здесь равно $2\cdot10^{-2}$ сек (пренебрегая различием между объемом катализатора и слоя зерен). Так как $D^*=1\cdot10^{-2}$ *см²/сек*, уравнение (18) дает для диаметра зерна, отвечающего границе кинетической области, $2a_{\text{гр}}=0,3$ *мм*, что близко к размеру зерен, применявшихся в опытах, представленных в табл. 1. Поэтому можно считать предположение, что данные табл. 1 относятся к кинетической области, приближенно правильным.

Уравнение (18) показывает, что вопрос о границе кинетической области для реакции синтеза аммиака сводится к вопросу о величине эффективного коэффициента диффузии D^*. Поскольку кинетические измерения в диффузионной области, описанные выше, и измерение D^* методом диафрагмы [5] дают согласующиеся результаты, можно считать положение границы кинетической области установленным.

Выводы

Для изучения кинетики синтеза аммиака при низких давлениях применена система с двумя циклами циркуляции, использующая принцип проточно-циркуляционного метода.

Уравнение, описывающее процесс синтеза аммиака в диффузионной области, подтверждается результатами измерений скорости синтеза на сферическом зерне катализатора диаметром 1,2 *см*. Сопоставление данных

результатами, полученными с мелкими зернами катализатора, относяимися к кинетической области, дает значение эффективного коэффициен- диффузии аммиака в порах катализатора при 1 *атм*, $D^* = 1 \cdot 10^{-2}$ *см²/сек*. о значение, по-видимому, отвечает области, переходной между кнудсевской и обычной диффузией.

Величина D^* определяет границу кинетической области. Наибольший диус зерна катализатора, при котором синтез аммиака протекает без щественного диффузионного торможения, $a_{гр} = \sqrt{D^* \tau}$, где τ — время нтакта.

Академия наук СССР
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
7.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

. В. А. Ройтер, Ж. физ. химии, 14, 1929, 1940.
. М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Ц. В. Певзнер, Катализ, Изд-во АН УССР, 1950, стр. 164.
. М. Т. Русов, И. П. Сидоров, О. А. Стрельцов, Тр. ГИАП, 1, Госхимиздат, 1953, стр. 84.
. М. Т. Русов, Ц. В. Певзнер, Ж. физ. химии, 28, 1628, 1954.
. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, Н. А. Стукановская, Ц. В. Певзнер, Ж. физ. химии, 28, 1738, 1954.
. C. Bokhoven, W. van Raayen, J. phys. Chem., 58, 471, 1954.
. C. Bokhoven, C. van Heerden, R. Westrik, P. Zwietering. «Catalysis», 3, edited by P. H. Emmett, Reinhold, New York, 1955, стр. 265.
. М. И. Темкин, С. Л. Киперман, Л. И. Лукьянова. Докл. АН СССР, 74, 763, 1950.
. В. Н. Шишкова, И. П. Сидоров, М. И. Темкин, Тр. ГИАП, 7, Госхимиздат, 1957, 62.
. R. H. Harrison, K. A. Kobe, Chem. Ing. Progr. 49, 349, 1953.
. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Ж. физ. химии, 13, 851, 1939.
. В. М. Чередниченко, М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 31, 157, 1957.
. М. И. Темкин, В. М. Пыжев, Ж. физ. химии, 20, 151, 1946.

KINETICS OF AMMONIA SYNTHESIS AT LOW PRESSURES AND UNDER CONDITIONS OF DIFFUSION RETARDATION

***O. F. Sokolova*, *N. M. Morozov* and *M. I. Temkin* (*Moscow*)**

Summary

A two cycle system based on the circulating-flow principle has been used in a kinetic dy of ammonia synthesis at low pressures.

An equation describing the synthesis in the region of diffusion kinetics has been nfirmed by the results of rate measurements on a spherical catalyst grain 1.2 *cm* in meter. Comparison of the results with those obtained in the kinetics region with a e-grained catalyst gives the value for the effective diffusion coefficient of amnia in the catalyst pores, which at 1 *atm* is: $D^* = 1.10^{-2}$ *cm²/sec*. This value responds to a region intermediate between Knudsenian and ordinary diffusion.

О МЕХАНО-ХИМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ В ПОЛИМЕРАХ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО ТЕЧЕНИЯ В КАУЧУКАХ И РЕЗИНАХ *

Г. Л. Слонимский и Е. В. Резцова

Недавно было открыто [2—4] химическое течение полимеров, развива[ю]щееся при воздействии на полимеры больших напряжений, вызывающи[х] разрывы химических связей и перемещение образовавшихся свободны[х] радикалов при их последующей рекомбинации.

В отличие от обычного течения линейных полимеров, при котором це[п]ные молекулы перемещаются с изменением формы, но без изменения св[о]его химического строения, химическое течение может развиваться ка[к] в линейных, так и в пространственно-структурированных системах.

Совершенно очевидно, что явления химического течения должны быт[ь] наиболее ярко выражены при тяжелых силовых воздействиях, имеющи[х] место в технических процессах переработки и формования полимеро[в]. Одним из таких процессов является вальцование полимеров.

Представлялось существенным выяснить, насколько заметно химич[е]ское течение при вальцовании линейных высокоэластичных полимеро[в], а также, каковы основные черты химического течения в пространственно-структурированных высокоэластичных полимерах.

Экспериментальная часть

Поскольку наиболее типичными эластичными линейными полимерами являют[ся] каучуки, причем вальцование их представляет необходимую и важную стадию пр[о]цесса изготовления резин, то в качестве объектов исследования были выбран[ы] натрий-бутадиеновый каучук без антиоксиданта (СКБ-1) и технический бутадие[н]стирольный каучук СКС-30А, а также полученные из этих каучуков и натурал[ь]ного каучука (НК) вулканизаты и термоструктурированные эластичные материал[ы], неспособные к обычному течению. Термоструктурирование СКБ проводилось в эле[к]тропрессе при 200° С в течение 4—5 час. Образцы после прогрева представлял[и] собой эластичные пластины, набухающие, но нерастворимые в органических раств[о]рителях (для краткости эти термоструктурированные каучуки в дальнейшем буд[ут] обозначаться СКБ-Т). Прочность на разрыв образцов СКБ-Т была 8—12 *кг/см*^{2}, относительное разрывное удлинение составляло около 1000%.

Резины из СКБ-1 изготовлялись по стандартному способу с содержанием канал[ь]ной сажи 60 вес. частей на 100 вес. частей каучука, а из НК по стандартному рецепт[у] для ненаполненных резин **.

Влияние вальцования на изменение свойств полимера при переработке изуч[а]лось в процессе вальцования каучуков и резин на охлаждаемых микровальцах (15—20° С) при соотношении скоростей валков 1 : 1, 11 и с зазором несколько менее 1 *м[м]*. Навеска составляла 50—100 *г*. Длительность вальцования изменялась от 10 мин. д[о] многих часов.

В качестве основных характеристик полимера были выбраны пластичность, ста[н]дартные механические характеристики [5] и удельная вязкость 1%-ных раствор[ов] каучуков в бензоле при 25° С.

* В зарубежной литературе механо-химическими явлениями называют те явлени[я], в которых происходит превращение химической энергии в механическую. С наше[й] точки зрения, эта группа очень интересных и важных явлений представляет собо[й] только одну из групп весьма многочисленных и разнообразных по своей форме и зна[]чению явлений, в которых в неразрывной взаимосвязи выступают механические и х[и]мические процессы. Все подобного рода явления и процессы мы называем механо[-]химическими [1].

** В качестве ускорителей были применены для СКБ и НК — каптакс и для СКС-30А — альтакс с дифенилгуанидином.

Результаты исследований. Вальцевание ли-
ейных полимеров (каучуки). Пластикация СКБ-1
лась двумя способами. Одна серия образцов вальцевалась в течение
часа, после чего определялась пластичность.

Вторая серия образцов вальцевалась более длительное время (6 час.
более) и контролировалась по вязкости бензольных растворов
астицированного каучука.

После часового вальцевания на холодных вальцах число Дефо СКБ-1
метно падает от значений 650 до 410 (в среднем). Каучук темнеет, стано-
тся мягким и легко деформируется. Однако при вальцевании на горячих
льцах число Дефо снижается лишь до 550.

Таблица 1

Удельная вязкость 1%-ных бензольных растворов СКБ-1, вальцованного с добавками и без добавок

Каучук	Длительность вальцевания в часах							
	0	1/6	1	2	3	4	5	6
Б-1	5,0	3,7	3,0	3,2	0,4	0,2	0,1	0,1
	4,7	4,1	3,2	3,0	3,3	0,5	0,25	0,1
	4,8	4,7	3,3	3,0	3,1	3,3	0,8	0,4
Б-1 с добавкой 0,3% ди-трет-бутилгидрохинона	—	3,4	2,5	2,3	2,2	2,0	1,9	1,9
Б-1 с добавкой 0,3% динитрила азоизомасляной кислоты	—	3,6	3,9	0,15	0,13	0,12	0,12	0,11
Б-1 с добавкой 0,3% перекиси бензоила	—	3,6	3,6	—	0,17	0,15	0,14	0,11

Следовательно, для способных к структурированию систем, кроме вели-
ны воздействующих сил, большое значение имеют также температур-
е условия деформации.

Однако при холодном вальцевании СКБ-1 изменение числа Дефо ясно
казывает развитие процесса деструкции каучука.

Во второй серии опытов (длительное вальцевание каучука СКБ-1)
ло обнаружено превращение эластического материала в жесткий, со-
овождающееся почти полной потерей растворимости. При дальнейшем
анении провальцованного продукта ухудшение растворимости станови-
сь еще более четким.

Длительность вальцевания, приводящая к потере растворимости, коле-
лась в пределах 3—5 час. Оценку перехода от эластичного растворимого
лимера к жесткому нерастворимому оказалось удобным производить
вязкости растворов. По мере вальцевания каучука сперва наблюдается
степенное уменьшение вязкости его раствора. Затем, одновременно с
явлением значительного количества нерастворяющегося, но набухаю-
го каучука, вязкость раствора резко падает. Совершенно очевидно, что
зникновение геля и резкое падение вязкости раствора являются след-
вием одного и того же явления — возникновения пространственной
руктуры, вследствие чего в раствор переходит лишь малая часть поли-
ра. Соответствующие данные приведены в табл. 1.

Переход от растворимого полимера к нерастворимому зависит от усло-
й вальцевания и чистоты продукта, вследствие чего он может происхо-
ть раньше или позже (табл. 1).

При вальцевании СКБ-Т более 6 час. последний становился совсем хруп-
м и, в конце концов, дробился на очень мелкие кусочки.

Несколько иначе изменяется при длительном вальцевании каучук
С-30А. В этом случае перехода от деструкции к структурированию не

было обнаружено. Наблюдалось постепенное падение вязкости раствор вплоть до 15—18 час. вальцевания. В процессе дальнейшего вальцеван (до 21 часа) продукт практически мало менялся.

Такой ход изменений СКС-30А в процессе длительного вальцеван вероятно, связан со стабилизацией его неозоном Д.

В а л ь ц е в а н и е п р о с т р а н с т в е н н о - с т р у к т у р и р в а н н ы х э л а с т и ч н ы х п о л и м е р о в. При валь вании СКБ-Т на холодных вальцах (с минимальным зазором) в течен 45—60 мин. он превращался в пластичный продукт, напоминающий исх ный каучук. Пластичность развальцованного СКБ-Т совпадает с пласт ностью сырого натрий-бутадиенового каучука (табл. 2).

Таблица 2

Механические характеристики различных образцов СКБ-Т и изменение их пластичности при вальцевании на холодных вальцах
(число Дефо исходного СКБ-1 равно 650)

Длительность вальцевания, минуты	Механические характеристики СКБ-Т до вальцевания			Число Дефо после вальцевания
	Сопротивление разрыву, *кг/см²*	Относительн. разрывное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	
30	6,7	1340	116	750
45	12,0	1020	68	575
50	7,8	960	52	420
60	8,8	544	18	700
60	5,6	356	6	650
60	6,0	812	36	450
60	4,0	1580	156	525
180	7,65	1280	112	350

Продукты, полученные из развальцованного СКБ-Т, смешивалис сажей и другими ингредиентами в соответствии со стандартным рецеп для синтетических каучуков и вулканизовались обычным образом +143° С, в течение 50 мин. Полученные таким способом резины прибли лись по упругим свойствам к стандартным резинам из СКБ-1. При этом были все же менее деформируемы, чем резины, полученные непосредств но из исходного СКБ-1 (табл. 3).

Таблица

Свойства резин из развальцованного СКБ-Т и из исходного СКБ-1

Каучук	Механические свойства вулканизатов						
	Модуль, *кг/см²*; % растяжения:				Сопротивл. разрыву, *кг/см²*	Относит. разрывное удлин., %	Остат удлин %
	100	200	300	400			
Развальцованный СКБ-Т	15,2	40,5	73,5	106,5	119,5	428	16
	18,1	40,7	72,5	101,5	108,5	420	16
	30,0	73,0	—	—	108,0	276	13
	22,4	65,0	—	—	105,0	294	12
	68,5	—	—	—	112,5	188	12
	62,0	—	—	—	97,5	180	12
	18,0	36,0	63,5	88,5	108,5	492	32
	20,3	40,6	66,0	94,0	117,0	476	32
	45,3	—	—	—	97,0	196	8
	46,0	—	—	—	85,0	196	8
СКБ-1	25,0	50,0	88,0	137,0	169,0	484	32,
	23,0	46,0	84,0	126,0	161,0	476	24,

Образование продуктов, аналогичных сырым смесям, наблюдалось и при длительном вальцевании резин из натурального каучука, изготовленных по стандартным рецептам.

В этом случае для хорошей ненаполненной резины из смокед-шита требовалось 3—4-часовое непрерывное вальцевание, на холодных вальцах (с минимальным зазором). В начальной стадии вальцевания резина крошилась, после 20—30-кратного пропуска через зазор валков начинала собираться в шкурку, а затем вальцевалась как обычная смесь, хорошо обволакивая валок. Данные по пластичности вальцованного продукта дают показатели, близкие с исходным каучуком, смокед-шитом.

Полученная смесь после вальцевания снова вулканизовалась при 143°C, в течение 30 мин.

Механические характеристики таких развальцованных и повторно вулканизованных смесей из натурального каучука соответствуют резинам из ненаполненного СКБ-1 (табл. 4).

Можно предполагать, что молекулы натурального каучука после вальцевания резины уже не сохраняют линейного характера и приближаются по молекулярному строению к молекулам натрий-бутадиенового каучука СКБ-1. С этим, вероятно, и связано весьма заметное снижение прочностных свойств повторно вулканизованных ненаполненных резин из смокед-шита и усиливающее действие наполнителя (сажи). Подобные явления, очевидно, происходят и в процессе регенерации резин.

Аналогичное вальцевание термоструктурированных и технических резин из бутадиен-стирольного каучука также приводило к получению из них систем, близких к сырым смесям, из которых можно было получить вулканизаты.

Таблица 4

Свойства резин из развальцованных вулканизатов НК

Тип резины	Длител. вальцев. на холодных вальцах, часы	Число Дефо развальцованн. резины		Условия вулканиз. развальц. резины	Модуль, кг/см²; % растяжения:				Сопротивл. разрыву, кг/см²	Относит. разрывн. удлинен., %	Остаточ. удлинен., %
		20°C	80°C		100	200	300	400			
Ненаполненная стандартная резина из развальцованного вулканизата НК	3	3000	1050	143°—30′	6,9	15,1	—	—	24,5	292	0
То же	3	3500	—	143°—30′	6,0	7,5	9,02	9,2	13,5	732	10,0
» »	4	4000	—	143°—30′	6,0	—	—	—	13,2	188	0
» »	4,5	—	600	143°—30′	0,0	0,0	2,76	5,52	11,0	505	12,0
» »	4,5	1750	—	143°—30′	0,3	—	—	—	21,2	180	8,0
» »	4	4000	—	143°—30′	55,0	—	—	—	101,0	180	5,6
» »	3,5	2000	—	С сажей 143°—30′	73,0	—	—	—	116,0	156	8,0
Ненаполненная резина из СКБ-1	Без вальцов	—	—	С сажей 143°—80′	4,6	9,6	13,7	—	21,8	468	8,0

Сбсуждение результатов

Хотя явление деструкции натурального каучука, полиизобутилена и других полимеров при валь-

цевании известно очень давно, тем не менее до последнего времени на него не обращалось должного внимания. Почему-то считалось, что явления химического изменения структуры вальцуемого полимера (деструкция или структурирование, связанные в той или иной степени с окислительными процессами) лишь сопутствуют основному процессу — процессу течения полимера, развивающемуся при вальцевании. При этом процесс течения полимера считался аналогичным течению низкомолекулярной жидкости, состоящим в вынужденном перемещении молекул относительно друг друга. Специфика полимера учитывалась тем, что принимались во внимание эластичность текущей массы и особый характер теплового движения длинных цепных молекул — перемещения участками.

Следует особо отметить, что общий характер процессов химического изменения полимера, происходящих при вальцевании каучука и при многократных деформациях резин, замечен был уже несколько лет назад [6, 7]. В этих и более поздних работах [8] был сделан совершенно правильный вывод об определяющей роли явлений механического разрыва химических связей в цепных молекулах полимеров при многократном воздействии деформирующих сил, т. е. при утомлении полимера. В этих же работах было обращено внимание на вторичные химические процессы, развивающиеся в полимере вследствие образования свободных радикалов при механических воздействиях на него. Таким образом была показана определяющая роль механохимических явлений в процессах утомления.

Как мы уже упоминали в начале статьи, недавно было показано [2—4], что наряду с обычным хорошо известным механизмом течения существует другой механизм, связанный с механической деструкцией цепных молекул и рекомбинацией образующихся свободных радикалов. Такое химическое течение является единственно возможным в случае переработки пространственно-структурирующихся полимеров.

Полученные нами результаты, а также и литературные данные [9—11] ясно показывают, что и в случае вальцевания сырых резиновых смесей механохимические явления, т. е. механический разрыв цепных молекул с образованием свободных радикалов и последующим развитием связанного с этим комплекса химических процессов, играют очень важную роль, которая в ряде случаев становится более существенной, чем процесс обычного течения полимера, происходящий без химического изменения цепных молекул. Следовательно, необходимо отказаться от представления, что деструкция или структурирование при вальцевании, а также при других способах переработки полимеров, использующих воздействия больших сил (например, при каландрировании, шприцевании, прессовании и т. п.), являются лишь сопутствующими течению.

Обнаруженное влияние малых добавок (табл. 1), способных инициировать или обрывать цепные радикальные процессы, на кинетику изменения свойств каучуков при их вальцевании указывает на возможность регулирования технологических свойств сырых резиновых смесей путем введения таких добавок в процессе смешения и переработки смеси.

С другой стороны, значительная чувствительность изменения свойств каучука при его вальцевании к упомянутым добавкам прямо указывает на определяющую роль механохимических явлений при вальцевании на холодных вальцах. Естественно, что с повышением температуры обычное течение каучука должно играть бо́льшую роль. Однако и при повышенных температурах, судя по имеющимся данным, механохимические явления должны быть вполне заметными.

Наличие двух различных по своему механизму процессов течения требует при моделировании в условиях лаборатории развивающихся при производственной переработке процессов учитывать соотношение этих явлений течения. Обычно в лаборатории для оценки свойств полимеров применяют приборы, воздействующие на образцы относительно малыми по величине силами. Поэтому вполне естественно, что такие измерения не отра-

жают (или отражают в очень малой степени) процессы химического течения, определяющего поведение полимера в практически важных условиях. Из сказанного вытекает необходимость развития новых методов оценки свойств полимеров, способных учесть химическое течение. Только в этом случае можно ожидать соответствия лабораторных и производственных оценок.

Приведенные в этой статье данные, показывающие возможность образования систем, близких к сырым резиновым смесям, из вулканизатов каучуков и термоструктурированного СКБ-1 прямо доказывают наличие механической деструкции при вальцевании пространственно-структурированных полимеров. Замеченное в наших опытах появление структурирования при очень длительном вальцевании и установление относительно устойчивых характеристик смеси в процессе вальцевания доказывает наличие одновременно идущих процессов механической деструкции и обусловленного наличием образующихся свободных радикалов структурирования. Отсюда ясно большое значение механохимических явлений и, в частности, химического течения, для развития представлений о механизме процесса регенерации резины и о роли различных агентов регенерации.

Таким образом механохимические явления должны играть существенную роль не только при утомлении полимеров, но и при их технологической переработке, определяя в той или иной степени как технологические свойства полимеров или их смесей в процессе переработки, так и свойства готовых изделий.

В заключение выражаем искреннюю благодарность акад. В. А. Каргину за постоянный интерес и весьма ценные советы, данные в процессе выполнения работы.

Выводы

1. Показана существенная роль механохимических явлений при изготовлении и переработке сырых резиновых смесей. Обращено внимание на необходимость учета явления химического течения в этих процессах.
2. На примере различных вулканизатов показана возможность механической переработки пространственно-структурированных полимеров. Обращено внимание на значение механохимических явлений в процессе регенерации резин.
3. Показано влияние небольших добавок веществ, образующих свободные радикалы или взаимодействующих с ними, на кинетику изменения свойств полимера при его длительном вальцевании. Обращено внимание на возможность регулировки свойств полимера в процессе переработки.
4. Выяснена необходимость учета явления химического течения для разработки объективных методов лабораторной оценки технологических свойств полимеров.

Научно-исследовательский институт
шинной промышленности МХП СССР
Москва

Поступила
8.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, Б. Г. Липкина, М. С. Льюис-Риера, Тезисы докладов 9-й конференции по общим вопросам химии и физики высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, Москва, 1956, стр. 162.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Докл. АН СССР, **108**, 662, 1956.
3. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Е. В. Резцова, Ж. физ. химии, **30**, 1903, 1956.
4. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **31**, 1328, 1957.
5. Г. Ш. Израелит, Механические испытания резины и каучуков, Госхимиздат, М., 1949.
6. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова и М. С. Льюис-Риера, Докл. АН СССР, **93**, 523, 1953.

7. Г. Л. Слонимский, В. А. Каргин, Г. Н. Буйко, Е. В. Резцова, М. С. Льюис-Риера, Сборник «Старение и утомление каучуков и резин и повышение их стойкости», ГНТИ Хим. лит., Ленинград, 1955, стр. 100.
8. В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, Докл. АН СССР, 105, 751, 1955.
9. M. Pike and W. F. Watson. J. Polymer Sci., 9, 229, 1952.
10. D. J. Angier and W. F. Watson, J. Polymer Sci., 18, 129, 1955.
11. G. Ayrey, C. G. Moore and W. F. Watson, J. Polymer Sci., 19, 1, 1956.

MECHANO-CHEMICAL PHENOMENA IN POLYMERS

I. A STUDY OF CHEMICAL FLOW IN RAW AND VULCANIZED RUBBERS

G. L. Slonimskǐ and ***E. V. Reztsova*** *(Moscow)*

Summary

A study has been made of the recently discovered phenomenon of chemical flow in the mastication of rubbers and it has been demonstrated that mechano-chemical processes play an important part in the preparation and processing of raw rubber stocks. It has been shown theoretically possible to control mechano-chemical phenomena arising in the process of the mechanical working of the polymers by adding to the mixtures substances that will generate free radicals or react with them.

Stress has been laid on the necessity of taking into account mechano-chemical processes (chemical processes due to the mechanical rupture of chemical bonds) in the theoretical treatment of rubber regenerating processes and of the processing of raw rubber stocks, as well as for developing laboratory methods for the evaluation of the technological properties of the polymers.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 2

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ ПРИ КОРРОЗИИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТАЛЛОВ

СИСТЕМА Cd—Hg

Н. Н. Грацианский и А. К. Рябов

Коррозионные процессы на границе твердый раствор металлов — кор-озионная среда приводят к разрыхленности кристаллических решеток а поверхности сплава, повышению числа вакантных мест в решетках по-ерхностного слоя, изменению их состава, активизации оставшихся ато-ов за счет потери связи с ушедшими в раствор атомами, а также, в неко-рых случаях, повышения их активности за счет происходящих на гра-ице раздела химических процессов. Все это способствует возникновению живленной диффузии атомов в поверхностном слое сплава на границе с ррозионной средой.

Возникающие диффузионные процессы в поверхностном слое могут при-ести к восстановлению кристаллических решеток и образованию корро-ионно-стойкого поверхностного слоя или усилению коррозионного разру-ения сплава [1].

При образовании поверхностных слоев, граничащих с коррозионными редами, необходимо учитывать также термодинамические самопроиз-льные процессы диффузии поверхностно-активных компонентов из убинных слоев поверхностного слоя на границу раздела сплав — ррозионная среда. В связи с указанным процессом может про-сходить ускорение или ослабление растворения сплава. Если повер-ностно-активный компонент, входящий в сплав, в то же время является ррозионно-нестойким элементом в данной среде, то в результате роисходящих процессов и возникающей диффузии будет происходить ктивирование поверхности и увеличение скорости коррозии сплава.

Если поверхностно-активный компонент, входящий в сплав, в то же ремя будет являться коррозионно-стойким элементом в данной среде, в результате происходящих процессов и возникающей диффузии будет роисходить пассивирование поверхности сплава и прекращение ее рас-орения или частичное торможение процесса растворения.

Изучение коррозионного процесса твердых растворов металлов и обра-вания коррозионно-стойкого поверхностного слоя на границе с корро-онной средой, без учета влияния поверхностно-активного компонента лава, будет неполным. Поэтому необходимо было провести измерение верхностного натяжения σ исследуемых металлов и сплавов в зависимо-и от их состава.

Для измерения σ твердых поверхностей металлов и сплавов на границе коррозионной средой нет надежных методов. Наиболее реальным явля-ся изучение σ расплавленных металлов и сплавов на границе с собствен-ым паром.

Как известно, дифракционная картина рассеивания рентгеновых лу-й при температурах, близких к температурам плавления металлов и лавов, весьма сходна с дифракционной картиной для тех же металлов твердом состоянии, и силы взаимодействия между частицами в твердом расплавленном состоянии не имеют существенного различия. Поверхно-

стное натяжение является характерным проявлением этих сил. Однак твердые металлы обладают относительно меньшей подвижностью атомо чем расплавленные металлы.

Мы производили измерения σ твердых растворов металлов систем Cd—Hg в зависимости от концентрации компонентов, с целью выяснени поверхностной активности компонентов, входящих в сплав, и влияния и на коррозионную стойкость образующегося во время коррозии поверхно стного слоя сплава. Также измеряли σ чистых металлов: ртути и кадми Кроме того, нами сделано сопоставление фазовых превращений на диаграм ме Cd — Hg с величинами σ сплавов. Измерения производились при тем пературах около 30° выше температур плавления металлов и температу ликвидуса сплавов на границе с собственным паром.

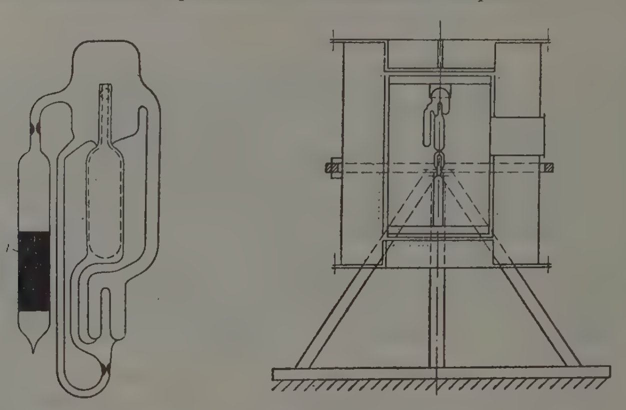


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Гравитационный стеклянный прибор для измерения поверхностного натяжения металлов: *1* — исследуемый металл

Рис. 2. Термостат с прибором для измерения поверхностного натяжения металлов

Насколько нам известно, в настоящее время нет работ по изучени влияния поверхностно-активных компонентов сплава на коррозионну стойкость поверхностного слоя, образующегося на поверхности тверды растворов металлов, граничащих с коррозионной средой.

Для изготовления сплавов были взяты чистый кадмий и ртуть. В ре зультате спектрального анализа металлов было установлено, что кадми содержал следы меди и свинца, а ртуть не содержала металлических при месей.

Сплавление компонентов производилось в вакууме в специально стеклянном сосуде.

Были использованы сплавы следующих составов (вес. %): 1) чиста ртуть; 2) Cd — 1,0; 3) Cd — 5,0; 4) Cd — 25,0; 5) Cd — 40,0; 6) Cd — 49,5; 7) Cd—60,0; 8) Cd — 75,0; 9) чистый кадмий.

Измерение σ производилось в вакуумном приборе на границе с собст венным паром. Прибор (рис. 1) для измерений σ представляет собой не сколько видоизмененный гравитационный прибор П. П. Пугачевича [2] Изменения в приборе были сделаны в связи со спецификой измерения ме таллов методом максимального давления в капле при средних и высоки температурах. В тщательно обезжиренный, промытый спиртом и высушен ный прибор помещался стержень исследуемого металла. Открытый коне трубки прибора припаивался в вакуумной установке. После откачки воз духа прибор запаивался и помещался в термостат (рис. 2). Термостат пред

тавляет собой цилиндрическую печь, вращающуюся вокруг своих вертикальной и горизонтальной осей. Это дает возможность переливать расплавленный металл в приборе, не вынимая его из термостата.

Прибор вставляется в термостат через одну из крышек, которые также имеют нагревательную обмотку. Наблюдение за прибором производится через стеклянное окошко. После достижения требуемой температуры производили измерения для расчета σ расплавленного металла.

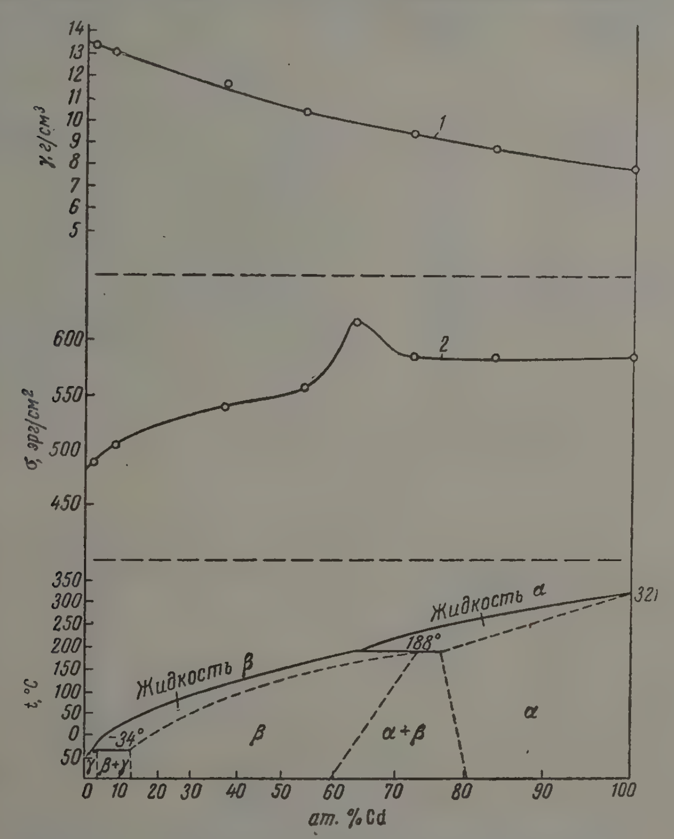


Рис. 3. *1* — удельный вес Cd — Hg сплавов в зависимости от состава; *2* — поверхностное натяжение Cd — Hg сплавов в зависимости от состава

Начало стекания капель через капилляр сопровождается подъемом уровня металла в измерительной трубке. Нижний и верхний уровни металла фиксируются катетометром.

Зная высоту поднятия металла над верхним концом капилляра, вычисляли σ по формуле Кантора, дополненной Б. И. Берингом и Н. Л. Покровским [3].

Как известно, для расчета σ необходимо знать удельный вес γ расплавленного металла при измеряемой температуре. Определение γ сплавов проводили в том же термостате в специальном стеклянном сосуде, предварительно отградуированном по ртути. В сосуд помещался сплав, и после откачивания воздуха он запаивался. Поворотом термостата в градуированную часть сосуда наливали расплавленный металл. Катетометром замеряли высоту металла в сосуде и рассчитывали его объем. Поправкой на

изменение объема сосуда за счет термического расширения, ввиду не большой его величины, мы пренебрегали.

После взвешивания металла рассчитывали удельный вес.

В таблице приводим полученные величины σ и γ для чистых металло Hg и Cd, а также Cd — Hg сплавов.

На рис. 3 полученные величины σ металлов и сплавов сопоставлены диаграммой фазовых превращений Cd — Hg.

Как видно, из рис. 3, величина σ сплавов, богатых кадмием, с увеличе нием концентрации Hg от 0 до 30 ат. %, мало изменяется. Резкое увеличе ние σ сплава наблюдается при 35 ат. % Hg в точке, соответствующей пере ходу α-фазы в β-фазу, на диаграмм фазовых превращений. Величина сплавов, богатых ртутью, с увеличе нием концентрации от 0 до 55 ат. % Cd постепенно увеличивается. Кад мий является поверхностно-неакти ным в системе Cd — Hg.

Температура испытания, °C	γ, г/см³	σ, эрг/см²
—10	13,62	487
0	13,45	490,5
+52	13,20	506
145	11,84	541
193	10,53	558
215	10,24	618
258	9,53	587
312	8,8	586
350	7,95	586

Так как ртуть в системе Cd — H на границе с коррозионной средо является коррозионно-стойким ком понентом [3] и одновременно поверх ностно-активным, это способствует более быстрому образованию коррози онно-стойкого поверхностного слоя, состоящего из ртути и предохраняю щего Cd — Hg сплав от коррозии в агрессивных средах.

Выводы

1. Произведены измерения поверхностного натяжения σ чистых ка мия и ртути, а также сплавов системы Cd — Hg в зависимости от конце трации компонентов, входящих в сплав.

2. Поверхностное натяжение ртути при —10° С равно 487 *эрг/см*² кадмия при 350° С равно 586 *эрг/см*².

Величина σ сплавов, богатых кадмием, с увеличением концентраци Hg от 0 до 30 ат. % мало изменяется и равна 586—587 *эрг/см*. Величин сплава при 35 ат. % Hg в точке, соответствующей переходу α-фазы β-фазу на диаграмме фазовых превращений, равна 618 *эрг/см*². Величин σ сплавов, богатых ртутью, с увеличением концентрации Cd от 0 до 55 ат. % постепенно увеличивается от 487 до 558 *эрг/см*².

3. В системе Cd — Hg на границе с коррозионной средой кадмий явл ется поверхностно-неактивным. Так как ртуть в системе Cd — Hg на гр нице с коррозионной средой является коррозионно-стойким компонент и одновременно поверхностно-активным, это способствует более быстр му образованию коррозионно-стойкого поверхностного слоя, состояще из ртути и предохраняющего Cd — Hg сплав от коррозии в агрессивны средах.

Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступила
8.VIII.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Грацианский и М. Л. Каплан, Ж. физ. химии, 31, 418, 195
2. П. П. Пугачевич и В. А. Константинов, Докл. АН СССР, 5 797, 1947.
3. Б. П. Беринг и Н. Л. Покровский, Ж. физ. химии, 7, 509, 1936.

FACE PHENOMENA IN THE CORROSION OF SOLID SOLUTIONS OF METALS

N. N. Gratsianskiĭ and *A. K. Ryabov* *(Kiev)*

Summary

Measurements have been made of the surface tension σ of alloys of the system Cd—Hg respect to the concentrations of their constituents. Measurements were also made of the pure metals. The determinations were carried out at temperatures of about 30°, er than the melting points of the pure metals and the liquidus temperatures of the 's, at the phase boundaries with the respective vapors.

The surface tension of mercury at — 10° is 487 *erg/cm*^{2} and of cadmium at 350°, *erg/cm*^{2}.

The value of σ for cadmium rich alloys changes little on increasing the Hg concentra- from 0 to 30 *at* %, being equal to 586—587 *erg/cm*^{2}. The value for the alloy at 35 *at*% which is the point of transition from the α to the β-phase on the phase transition diag- is 618 *erg/cm*^{2}. The value for mercury rich alloys gradually increases on increasing admium content from 0 to 55 *at*% from 487 to 558 *erg/cm*^{2}.

In the system Cd — Hg cadmium is surface inactive at the interface boundary with rosive medium. Since in the system Cd — Hg mercury is the stable component with ct to corrosion at the corrosive medium interface and at the same time the surface e one, the formation of a corrosion stable surface layer of mercury is facilitated, h protects the Cd — Hg alloy from corrosion in aggressive media.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ОТКЛОНЕНИЙ ЗАКОНОМЕРНОСТ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ ОТ ЛЭНГМЮРОВСКИХ ПРИ ПОМ ИЗОТОПНЫХ МЕТОДОВ

I. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ЭТИЛОВОГО СПИРТА НА ZnO

Н. П. Кейер

Изучение закономерностей химической адсорбции и превращ спиртов в адсорбционном слое окиси цинка представляет интерес, как этот окисел является активным катализатором дегидриров спиртов. Исследование показало, что закономерности адсорбции и сорбции метилового и этилового спиртов на ZnO отклоняются от л мюровских [1,2]. Отклонение может быть связано с неоднородно активной поверхности [3], кулоновским взаимодействием между а бированными молекулами, обладающими постоянным или индуцир ным дипольным моментом, и электронными процессами, протекаю при химической адсорбции [4]. Часто две последние причины усл называют общим термином «взаимодействие» или «индуцирован а также «эффективная» неоднородность. Для построения теории х ческой адсорбции важно оценить степень влияния каждого из этих торов. Специально разработанные для этой цели изотопные методы воляют выяснить влияние неоднородности активной поверхности в у виях, исключающих взаимодействие [5], и, наоборот, оценить сум ный эффект взаимодействия в условиях, исключающих влияние нео родности [6]. Используя меченые молекулы, можно одновременно следить за химическим превращением, которое претерпевают адсор ванные молекулы в «адсорбционном» слое при повышении темпера [2].

Применяя меченый радиоактивным углеродом C^{14} этиловый сп изучали закономерности адсорбции и превращения его в адсорбцио слое.

Экспериментальная часть

Характеристика катализатора и методика исп ний. Окись цинка готовилась разложением гидроокиси при 300° С в реакторе умной установки. Перед опытом образец обезгаживался при 500° С. Между оп он регенерировался обработкой кислородом при 500° С с последующим обезга нием при той же температуре. Адсорбционная способность регенерированных с цов не отличалась от исходных. Адсорбция измерялась по падению давления, стрируемому U-образным ртутным манометром. Катализатор защищался от ртути тампоном из золотой проволоки. Золотая проволока и образующаяся рт амальгама спирта не адсорбировали. Конденсирующиеся продукты десорбции раживались в ловушке, погруженной в жидкий азот, неконденсирующиеся прод откачивались специальным ртутно-конденсационным насосом в объем, где дав их фиксировалось по манометру Мак-Леода. Конденсирующиеся продукты ра лись благодаря отличию в упругости пара этилена, CO_2, ацетальдегида и вод температуре плавления аллилового спирта (—129°), этилового спирта (—112°), кислоты (—78°) и хлористого кальция (—30÷—12°). Химический состав выдел продуктов определялся по упругости пара и сжиганием. Сжигание проводило раскаленной током платиновой проволоке в специальном приборе, описанном [6]. Для определения содержания радиоактивного углерода углекислый газ, ченный при сожжении, переводился в карбонат бария, удельная радиоактив которого определялась на счетчике со слюдяным окошком [7].

Удельная поверхность испытывавшейся ZnO, найденная методом БЭТ из равно-ой изотермы адсорбции этилового спирта, равнялась 12±1 *м²/г*.

Закономерности адсорбции и десорбции этилового рта. Адсорбция этилового спирта при комнатной температуре протекает за 45 сек. до заполнения 80—85% от монослоя. При заполнении поверхности ниже равновесное давление пара этилового спирта остается ниже 10^{-4} *мм* рт. ст., и ость десорбции его при комнатной температуре неизмеримо мала. Чем ниже ис-ые заполнения поверхности, тем выше температура, при которой обнаруживается рбция. Адсорбированный спирт на 94% от монослоя может быть снят с поверх-и при нагреве до 450° С. При этом около 50% спирта от количества, составляю-монослой, претерпевает изменение и уда-ся с поверхности в виде CO_2 и частично ена. Спирт, адсорбированный сверх 50% оставляющего монослой, десорбируется в менном виде. В продуктах десорбции вы-60° С в небольшом количестве обнаружи-ся водород и метан. Около 6% адсорби-нного спирта снимается только в виде во время обработки кислородом, при С. Содержание альдегида в продуктах ожения этилового спирта в адсорбцион-слое оказалось очень небольшим, всего о 3% в расчете на разложенный спирт. верка каталитической активности ZnO по-дсорбционных опытов, в условиях струе-установки, показала, что выход альде-при разложении этилового спирта не чается от обычного и составляет 95% от оженного спирта. Скорость десорбции ового спирта при комнатной температуре кается непропорционально с изменением ени покрытия поверхности. На рис. 1 ставлено изменение скорости десорбции заполнения поверхности. Можно видеть, константа скорости по мере десорбции кается. При изменении степени заполнения поверхности на 15% она снижается раз. Для удаления этилового спирта с поверхности приходится поэтому повы-температуру катализатора. Изменение константы скорости, как отмечалось, ет быть связано с влиянием неоднородности активной поверхности и взаимодей-ем. Изотопные методы позволили выяснить влияние каждого из этих факторов.

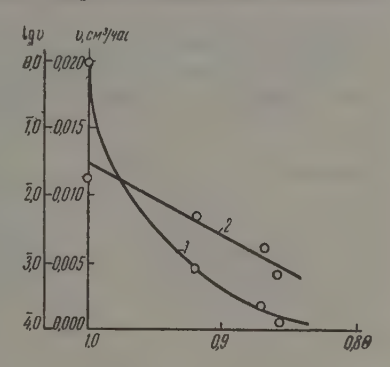


Рис. 1. Зависимость *1* — скорости и *2* — логарифма скорости десорбции адсорбированного при 22° этилового спирта от заполнения поверхности. Десорбция при той же температуре

Исследование неоднородности активной по-рхности и взаимодействия. Дифференциальный изо-ный метод, сущность которого много раз излагалась [5], позволяет аружить неоднородность активной поверхности. Опыт проводился, описано ниже. В реактор с тренированным катализатором вводилась ция меченого этилового спирта, которая полностью адсорбировалась несколько секунд. Покрытие поверхности адсорбированным меченым ртом составляло 13% от монослоя. Затем при той же температуре дилась порция этилового спирта обычного изотопного состава, которая же адсорбировалась полностью за 15—30 сек. Суммарное заполне-поверхности этиловым спиртом составляло 85% от монослоя. Если ерхность неоднородна, т. е. энергии активации и теплоты адсорбции различных участках поверхности отличаются, то изотопный состав маемых с поверхности порций этилового спирта и продуктов его пре-щения, по мере десорбции, не будет оставаться постоянным. Под-ая постепенно температуру до 460° С, небольшими порциями, снимали ловый спирт и продукты его превращения, которые разделялись и лизировались на содержание радиоактивного углерода. Давление катализатором во время десорбции не превышало 10^{-4} *мм* рт. ст. всех десорбированных порциях этилового спирта и продуктов его вращения содержание радиоактивного углерода было близко к сред-у содержанию меченого спирта на поверхности (12—16%). Уравни-ие изотопного состава свидетельствует, что при комнатной температуре днородность не оказывает влияние на адсорбцию этилового спирта.

Дополнительные данные могло дать исследование обмена адсорбиро- ного этилового спирта со спиртом из газовой фазы. При изучении об- выяснилось, что при 20° С за 1 час происходит полное перераспределе- спирта между газовой фазой и адсорбционным слоем, при этом содер- ние радиоактивного углерода в спирте над катализатором и во всех дуктах, десорбируемых при нагревании до 450° С, составляет 13—1

Исследование изменения прочности свя- адсорбированного при комнатной темпера- ре этилового спирта под влиянием нагре- Изменение скорости обмена при комнатной температуре между адсо- рованным спиртом и находящимся в газовой фазе было использо- в качестве меры изменения прочности связи или химического превра-

Таблица

Исследование обмена при 22°С адсорбированного меченого спирта со спиртом о- ного изотопного состава после прогрева контакта

t, °C	Количество десорбированного газа, *см*³	Химический состав десорбированного газа	Содержание меченого продукта в десорбированном газе, %	Условия опыта
22	8,57	Спирт	8	Навеска 3 *г*
70	1,47	»	7	I порция меченого спирта адсорб- вана при 22°С. После прогрева 185°С осталось 4,0 *см*³ (72 % от- нослоя)
175	0,60	»	16	II порция спирта обычного изотоп- состава введена при комнатной пературе, 9,3 *см*³
305	0,44	CO_2 и этилен	29	
450	2,95	То же	76	
	0,60	Вода		Среднее содержание меченого спир- двух порциях 30%

ния адсорбированного этилового спирта в адсорбционном слое. Б- проведена серия опытов, в которых окись цинка с адсорбированным ченым этиловым спиртом нагревалась до определенной температу- выдерживалась при ней заданное время, затем температура снижал- до комнатной, и измерялась скорость обмена с обычным спиртом. Оп- показали, что прогрев ZnO с адсорбированным спиртом лишает зна- тельную часть последнего способности обмениваться при комнатной пературе. Это свидетельствует об изменении прочности связи адсор- рованного спирта, произошедшей во время нагревания катализат- В табл. 1 даны результаты одного из опытов, в котором нагрев прои- дил в течение 2 час., один час при 185° С и один час при 165° С. Мо- видеть, что способность обмениваться утратилась у 80% меченого спи- из оставшегося на поверхности после прогрева. У определенной д- адсорбированного спирта прочность связи повышается без разруше- молекулы. Об этом свидетельствует в два раза более высокое содержа- меченого спирта в порции, десорбировавшейся при 175° С, по сравне- с содержанием его в газовой фазе после обмена. Из опыта можно та- сделать вывод, что при увеличении степени заполнения поверхно- скорость десорбции повышается. Действительно, если бы не было доп- нительной адсорбции, меченый спирт мог бы быть десорбирован тол- при температуре выше 185° С в виде CO_2 и этилена, после дополните- ной адсорбции он десорбируется при 175° С в виде спирта.

Несмотря на длительный прогрев (2 часа) при высокой температу- часть этилового спирта сохраняет способность быстро обменивать- при комнатной температуре, т. е., по-видимому, прочность связи эт- спирта мало отличается от слабой связи, образовавшейся во время сорбции при комнатной температуре. Чтобы разобраться, почему и-

ение прочности связи происходит только у части адсорбированного пирта, важно было установить, связано ли это с равновесием между слабой» и «прочной» * формой связи или с низкой скоростью этого перехода на отдельной части неоднородной поверхности. Для выяснения, озможен ли обратный переход «прочной» связи в «слабую», был поставен специальный опыт. При комнатной температуре измерялся обмен дсорбированного при той же температуре меченого спирта после прогрева атализатора с ним в течение 1 часа при 142° С. После длительного времени устанавливается постоянная скорость обмена, которая затем мало еняется во времени. После установления постоянной скорости обмена пирт из реактора откачивался, и катализатор снова выдерживался 1 час ри 142° С. Если существует обратный переход, то обменявшийся лабо связанный этиловый спирт обычного изотопного состава во время

Таблица 2

Исследование поверхности ZnO дифференциальным изотопным методом

, °C	Количество десорбированного газа, *см*³	Химический состав десорбированного газа	Содержание меченого продукта в десорбированном газе, %	Условия опыта
22	Нет	—	—	Навеска 3 *г*
150	2,42	Спирт	70	I порция спирта обычного изотопного состава адсорбирована при 22°С. После прогрева в течение часа при 217°С осталось 2,38 *см*³ спирта (43% от монослоя)
175	Нет	—	—	II порция меченого спирта адсорбирована при 22° С в количестве 2,36 *см*³
250	0,30	Спирт	50	
310	0,15	CO_2 и этилен	—	Среднее содержание меченого спирта в двух порциях на катализаторе 50%
420	0,44	То же	30	
	2,65	» »	27	
	0,74	Вода	—	

рогрева обогатится меченым более прочно связанным спиртом. Это должо было привести к повышению скорости последующего обмена при коматной температуре. Опыт показал, что после второго прогрева скорость бмена снизилась в пять раз по сравнению с конечной скоростью, в то ремя как количество меченого спирта на поверхности изменилось всего а 2%. Это изменение произошло вследствие десорбции части его при агревании. Из этого опыта следует сделать вывод, что переход «прочно» дсорбированного этилового спирта в «слабо» адсорбированный, при 142° С с змеримой скоростью не происходит.

Исследование влияния степени заполнения оверхности на закономерности десорбции. Предыдущие опыты содержат данные, свидетельствующие о росте скорости десорбции меченого спирта при увеличении суммарного заполнения поверхности этиловым спиртом посредством дополнительной адсорбции спирта обычного изотопного состава. Чтобы выяснить причину этого роста, был поставлен специальный опыт, в котором были приняты меры, чтобы дополнительная адсорбция второй порции этилового спирта е сопровождалась обменом через газовую фазу. Результаты опыта представлены в табл. 2.

Первая порция обычного спирта адсорбировалась полностью при коматной температуре. Затем катализатор нагревался до 217° С; при этом

* В дальнейшем условно будем называть этиловый спирт, способный обмениваться ри комнатной температуре «слабо» связанным, а потерявший эту способность — «прочо» связанным.

часть спирта удалялась с поверхности исключительно в виде CO_2 и эт... лена. По окончании прогрева температура снижалась до комнатно... и вводилась порция меченого спирта, которая полностью адсорбирова... лась за 10—15 сек. Суммарное заполнение теперь составляло 85% ... монослоя. Вплоть до 150° С, скорость десорбции была незначительно... В порции спирта, десорбированной при 150° С, содержалось 25% перво... порции адсорбированного спирта обычного изотопного состава. Этот спир... до адсорбции второй порции меченого спирта не десорбировался при тем... пературе, на 67° более высокой. Кроме того, этот спирт без дополнител... ной адсорбции не мог быть снят с поверхности без разложения. Высока... скорость адсорбции второй порции спирта и отсутствие десорбции его пр... комнатной температуре исключают во... можность объяснения полученного резул... тата перераспределением через обмен ... газовой фазой. Таким образом этот опы... свидетельствует о влиянии взаимоде... ствия, вызывающего рост скорости десор... ции спирта из первой адсорбированн... порции при увеличении суммарного з... полнения поверхности.

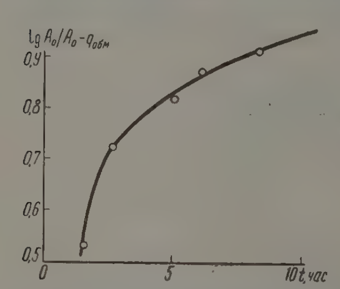


Рис. 2. Кинетическая изотерма обмена адсорбированного меченого спирта со спиртом обычного изотопного состава из газовой фазы, измеренная при 163° С

Исследование влияни... неоднородности активно... поверхности окиси цинк... на переход «слабо» адсо... бированного спирта в «проч... но» адсорбированный. Есл... обмен адсорбированного меченого спирт... проводить не при комнатной температур... а при повышенной, то в обмен вступает ... «прочно» адсорбированный спирт; кинетика обмена при этом позволяет с... дить, в условиях исключающих другое толкование, о степени влияни... неоднородности активной поверхности на состояние прочно адсорбир... ванного этилового спирта. На рис. 2 изображена кинетическая изотерм... обмена «прочно» адсорбированного меченого этилового спирта на обычны... при 163° С. Меченый этиловый спирт в этом опыте адсорбировался пр... 20°, затем температура поднималась до 163° С, и катализатор выде... живался при этой температуре 1 час. Затем снималась изотерма обмена.

Если поверхность однородна, то скорость обмена должна снижатьс... пропорционально с изменением степени заполнения поверхности меч... ным спиртом. Константа скорости, вычисленная по закону первого п... рядка, должна оставаться постоянной, кривая *1* представляет изотерм... в координатах $\lg \theta_0/\theta - t$, в которых кинетика обмена на однородной п... верхности изображается прямой, наклон которой характеризует ко... станту скорости. Можно видеть, что в этих координатах изотерма л... жится на кривую, наклон касательных к которой указывает на умен... шение константы скорости в 35 раз при протекании обмена на 30%. Ан... лиз изотопного состава продуктов, десорбируемых при постепенном подъ... еме температуры, по окончании обмена показал, что обмен происходи... на всех участках, но с разной скоростью, вследствие неоднородности а... тивной поверхности. Изменение удельной радиоактивности показало, ч... наблюдаемое уменьшение константы скорости нельзя объяснить сущес... вованием на поверхности спирта в двух формах связи: слабой и прочно...

Влияние адсорбции этилового спирта н... электропроводность. По изменению электропроводности мож... но судить об электронных переходах, сопровождающих химическу... адсорбцию. Представлялось интересным выяснить, не связана ли адсор... ция этилового спирта в «слабой» и «прочной» форме с изменением электр... проводности.

Электропроводность таблетки ZnO измерялась в специальном приборе, ключенном в реактор, присоединенный к вакуумной установке. Перед мерением таблетка обезгаживалась при 350° С. Сопротивление таблет- измерялось мостовой схемой *. При 20° С адсорбция основной части илового спирта, составляющей 85% от монослоя, протекает без изме- ния электропроводности. Спустя 20 мин., когда десорбция уже закон- на, обнаруживается небольшое повышение электропроводности, кото- е продолжается затем многие часы. За час электропроводность возра- ает на 12%, а за 15 час.— на 60%.

При температуре 100° С, при которой по изотопным данным скорость рехода слабо связанного в прочно связанный адсорбированный спирт ачительна, адсорбция сопровождается более сильным изменением элек- опроводности. За 140 мин. она возрастает на 220%, т. е. приблизитель- в десять раз больше, чем при комнатной температуре.

По ориентировочным подсчетам это соответствует начальной энергии гивации процесса — 4,6 *ккал/моль*. Однако и в этом случае адсорбция канчивается за 15—20 сек., а фиксируемое изменение электропровод- сти отмечается только через 10 мин. после впуска газа, когда адсорб- я практически уже не протекает. Отсутствие в первые 20 мин. измене- я электропроводности при 20° С и слабый рост ее в дальнейшем дают нование предполагать, что адсорбция этилового спирта в «слабой» рме связи не сопровождается электронным переходом, дальнейшее химическое превращение «слабо» связанного адсорбированного спир- в «прочно» связанный характеризуется переходом электрона от этило- го спирта к ZnO. Судя по изменению электропроводности, переход абой» формы адсорбции в «прочную» имеет место с малой скоростью е при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Измерение кинетики десорбции адсорбированного при комнатной пературе этилового спирта показало, что константа скорости снижает- в 25 раз при изменении степени заполнения поверхности на 15%. снижение, при условии постоянства предэкспоненциальной постоян- й k_0, связано с ростом энергии активации на 1,9 *ккал/моль*. Адсорбция илового спирта при комнатной температуре, как было показано, не со- овождается изменением электропроводности. Высокая прочность свя- адсорбированного при комнатной температуре этилового спирта не зволяет считать эту адсорбцию физической. Можно предположить, что иловый спирт удерживается на поверхности водородной связью, образо- нной между водородом гидроксильной группы этилового спирта и ном кислорода окиси цинка. Такая адсорбция должна приводить к ори- тации диполей на поверхности и возникновению между ними сил от- кивания. Суммарная энергия взаимодействия отталкивания каждой сорбированной молекулы спирта при 100% заполнении, считая ориен- ровочно, что центры адсорбированных молекул расположены на рас- янии 3,25 Å и дипольный момент μ равен 1,8 μ свободной моле- лы, оценивается в 10 *ккал/моль*. Тепло, выделяемое при адсорб- и, равняется разности теплового эффекта образования водородной язи и энергии взаимодействия отталкивания. С ростом заполнения по- рхности тепло адсорбции будет снижаться. Высокая скорость адсорб- и этилового спирта, по-видимому, связана с низкой величиной энергии тивации адсорбции, в этом случае энергия активации десорбции будет ло отличаться по величине от теплового эффекта. При уменьшении сте- ни заполнения поверхности на 15% энергия взаимодействия отталки-

* Измерения проводились Г. И. Чижиковой; автор пользуется случаем выразить благодарность.

вания снижается на величину 15% от 10 *ккал/моль*, т. е. на 1,5 *ккал/мол*
а энергия активации десорбции повысится на ту же величину. Порядо
вычисленной величины близок к найденному на опыте. Дальнейшее и
менение степени покрытия на 15% должно было бы снизить энергию акт
вации на 3 *ккал/моль*, а константу скорости десорбции уменьшить в 1
раз. При таком законе взаимодействия логарифм скорости десорбци
должен изменяться линейно с изменением степени заполнения повер
ности. На рис. 1 (кривая *2*) видно, что найденный экспериментальн
вид зависимости близок к этому закону. Следовательно, закономерност
десорбции слабо адсорбированного спирта при изменении степени запо
нения поверхности могут быть объяснены изменением взаимодействи
отталкивания между ориентированными на поверхности диполями. П
скольку адсорбция при комнатной температуре не сопровождается эле
тронным переходом, влияние электронных факторов в этом процессе ма
вероятно.

Влияние неоднородности на адсорбцию этилового спирта в «слабо
форме обнаружить не удалось. Опыты с меченым спиртом указывают н
равноценное состояние этилового спирта последовательно адсорбирова
ных порций на поверхности. Можно было думать, что вследствие быстр
адсорбции здесь отсутствует корреляция между энергиями активаци
адсорбции и десорбции. Исследование обмена адсорбированного этилово
спирта со спиртом из газовой фазы не согласуется с таким предполож
нием. Обмен на всей поверхности протекает с высокой скоростью, п
видимому, вследствие высокой скорости десорбции на всех участка
поверхности, являющейся результатом взаимодействия отталкивания п
высокой степени заполнения поверхности во время обмена. Предположени
что высокая скорость обмена объясняется особым механизмом, п
котором скорость обмена на участках, отличающихся в широких предел
прочностью связи, нивелируется, не согласуется с фактом существован
больших различий в скорости обмена после прогрева. Таким образо
если различие в прочности связи «слабо» адсорбированного спирта
участках поверхности и существует, то оно очень незначительно.

Исследование показало, что адсорбированный при комнатной темп
ратуре этиловый спирт, при нагревании ZnO до 120° С и выше, оставая
адсорбированным, увеличивает прочность связи. Такое изменение свид
тельствует о химическом взаимодействии между адсорбированным эт
ловым спиртом и окисью цинка. Часть адсорбированного при комнатн
температуре этилового спирта после прогрева не теряет способности о
мениваться при комнатной температуре; очевидно, прочность связи у н
не изменяется или изменяется незначительно.

Установлено, что обратный переход «прочно» адсорбированного спи
та в «слабо» адсорбированный с заметной скоростью не происходит. Э
позволяет считать, что присутствие после прогрева наряду с «прочн
адсорбированным этиловым спиртом и «слабо» связанного вызвано резк
снижением скорости превращения «слабо» связанного спирта в «прочн
связанный, вследствие роста энергии активации. Возрастание энерг
активации характеризует неоднородность активной поверхности, налич
которой экспериментально установлено по изменению энергии активац
обмена «прочно» адсорбированного спирта при 163° С. Торможен
вследствие кулоновского взаимодействия отталкивания между адс
бированными молекулами этилового спирта в данном процессе исключа
ся, так как суммарное заполнение адсорбционного слоя не изменяет

Влияние электронных факторов возможно, поскольку установле
что переход слабой связи в прочную сопровождается изменением элект
проводности, т. е. вызывает изменение электронного равновесия. Степе
влияния электронных факторов на этот процесс осталась не исследова
ной. Физическая природа неоднородности активной поверхности для п
цессов, связанных с переходом электронов от адсорбата к катализато

наоборот, отличается от физической природы неоднородности для процессов, не связанных с электронными переходами. В первом случае на однородность активной поверхности оказывают влияние все те факторы, торые определяют электронные свойства катализатора, в то время к во втором случае основную роль должны играть структурные факры. В случае адсорбции этилового спирта в «слабой» форме связи, вследвие высокой полярности молекулы, действие, оказываемое неоднородстью, перекрывается более сильным влиянием взаимодействия отталвания между адсорбированными молекулами.

Выводы

1. Показано, что при комнатной температуре этиловый спирт адсорбиется с образованием «слабой» связи, предположительно водородной, торая переходит в более «прочную» со скоростью, зависящей от темпетуры и отличающейся на различных участках поверхности вследствие неоднородности.

2. Образование слабой связи не сопровождается электронным перехом. Образование прочной связи сопровождается переходом электрона этилового спирта к ZnO.

3. Отклонение кинетических закономерностей десорбции от лэнгмювских для «слабо» адсорбированного спирта обусловлено, в основном, имодействием отталкивания между адсорбированными молекулами ориентированными диполями.

4. Отклонение закономерностей адсорбции и десорбции «прочно» адбированного спирта от лэнгмюровских вызвано совместным влиянием днородности и взаимодействия.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступила
12.VII.1957

ЛИТЕРАТУРА

В. И. Левин, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР.7, 297, 1949,
Н. П. Кейер, Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, 8, 224, 955.
Ф. Ф. Волькенштейн, Ж. физ. химии, 21, 163, 1317, 1947; 26, 1463, 1952; 27, 159, 167, 1953; Успехи физ. наук, 50, 253, 1953; K. Hauffe u. U. J. Engler, Z. Elektrochem., 57, 762, 1953; M. Boudarf, J. Amer. Chem. Soc., 74, 153, 1952; P. B. Weisz, J. Chem. Phys., 21, 153, 1953.
С. З. Рогинский, О. М. Тодес, Acta phys.-chim. URSS, 21, 519, 1946; Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 1957; R. P. Eischens, J. Amer. Chem. Soc., 44, 6167, 1952; С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения каталитических реакций, Изд-во АН СССР, М., 1956.
Н. П. Кейер, Докл. АН СССР, 111, 1274, 1956.
Н. П. Кейер, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 616, 1952.
М. Камен, Радиоактивные индикаторы в биологии, ИИЛ, Москва, 1948.

N INVESTIGATION INTO THE NATURE OF THE DEVIATION OF CHEMICAL ADSORPTION FROM THE LANGMUIR TYPE WITH THE AID OF ISOTOPIC METHODS

I. A STUDY OF THE ADSORPTION OF ETHYL ALCOHOL ON ZnO

N. P. Keier (Moscow)

Summary

It has been shown that at room temperature ethyl alcohol is adsorbed on ZnO with formation of a «weak» presumably hydrogen bond, which goes over to a stronger one rate depending upon the temperature and differing for different sites of the surface, g to the heterogeneity of the latter. The formation of the weak bond is not accomed by electron transition. The formation of a strong bond is accompanied by the transiof electrons from the ethyl alcohol to the ZnO. The deviation of the kinetics of adsorpand of desorption from the Langmuir relationship on the part of the strongly bound hol is due to the concurrent action of heterogeneity and interaction.

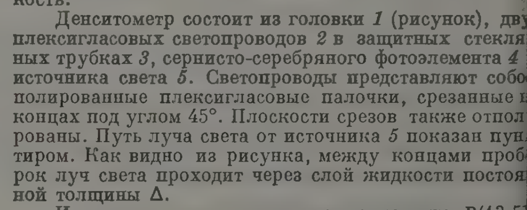
Т. XXXIII 1959 №

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

ДЕНСИТОМЕТР ПОГРУЖЕНИЯ

В. Т. Авгуль

Для измерения плотности окраски раствора, например, при титровании, после ний обычно переводят в кювету колориметра. В некоторых случаях, при работе с а рессивными средами, предпочтительнее проводить измерения плотности в самом реа ционном сосуде. Для этой цели нами предлагается ко струкция денситометра, целиком погружаемого в жи кость.



Денситометр состоит из головки *1* (рисунок), дву плексигласовых светопроводов *2* в защитных стекля ных трубках *3*, сернисто-серебряного фотоэлемента *4* источника света *5*. Светопроводы представляют собо полированные плексигласовые палочки, срезанные н концах под углом 45°. Плоскости срезов также отпол рованы. Путь луча света от источника *5* показан пун тиром. Как видно из рисунка, между концами проб рок луч света проходит через слой жидкости постоя ной толщины Δ.

Источником света служит лампочка типа *P*(13,5 0,18 A) (габариты ее такие же, как лампочки от ка манного фонаря), питаемая через трансформатор. В сл чаях больших колебаний напряжения сети следу применять стабилизатор напряжения или, что лучш осуществлять питание от аккумуляторов. В констру ции применен фотоэлемент типа ФЭСС-УI.

Схема денситометра: *1* — головка; *2* — светопровод *3* — защитные стеклянные трубки; *4* — фотоэлеме ФЭСС-УI; *5* — источник света; Δ — слой жидкос постоянной толщины

Как и в обычных колориметрах, в некоторых случаях выгодно применять све фильтры; в данной конструкции они могут быть изготовлены в виде листков окраш ного желатина, помещенных в защитные пробирки. Измерительным прибором служ микроамперметр типа М 91 на 10 μA, $r_{пр} = 5000\ \Omega$. Точность прибора аналогична бораторным приборам такого типа.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

Поступил
6.VIII.195

IMMERSION DENSITOMETER

V. T. Avgul (Moscow)

Summary

The design of an immersion densitometer is proposed consisting of a light sour two plexiglas rods as light conductors and a photocell. When the light conductors are mersed in a liquid a beam of light passes through a layer of the liquid between bev ends of the plexiglas rods.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 2

ДИСКУССИЯ

ЗАМЕЧАНИЯ К СТАТЬЯМ П. В. НЕМЦОВА [1, 2]

К. Г. Скориков

Утверждение П. В. Немцова о независимости предложенных им четырех эмпирических формул может создать впечатление о новых подмеченных закономерностях в значениях потенциалов ионизации различных ионов:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n,\,n} + (\mathcal{E}_{n+1,\,n} - \mathcal{E}_{n,\,n})(z-n) + k_n(z-n-1)\,z-n); \tag{1}$$

$$\mathcal{E}_{z+1,\,n+1} - \mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - \mathcal{E}_{n,\,n} + [k_n + \delta'_n(z-n-1)](z-n); \tag{2}$$

$$\mathcal{E}_{z-1,\,n+1} - \mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+2,\,n} - [k''_n - \delta''_n\,(z-n-3)](z-n-2); \tag{3}$$

$$\mathcal{E}_{z,\,n+1} - \mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+1,\,n} - [k'''_n - \delta'''_n(z-n-2)](z-n-1), \tag{4}$$

где $\mathcal{E}$ — потенциал ионизации иона с порядковым номером (т. е. с зарядом ядра), равным значению первого индекса, и числом электронов, равным величине второго индекса; k, δ — постоянные соответствующих уравнений.

Однако расшифровка физического значения коэффициентов показывает, что в основе всех этих уравнений лежит одно уравнение (1). Это основное уравнение является применением первой формулы Ньютона [3]:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n,\,n} + (\mathcal{E}_{n+1,\,n} - \mathcal{E}_{n,\,n})(z-n) + \frac{\mathcal{E}_{n,\,n} - 2\mathcal{E}_{n+1,\,n} + \mathcal{E}_{n+2,\,n}}{2}(z-n)(z-n-1). \tag{5}$$

Ограничение в рассмотрении ряда вторыми разностями оправдывается работами Диброва [4,5]. В принятых условных обозначениях П. В. Немцова уравнение Диброва имеет следующий вид:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = A\,(z-n+1)\,(z-a).$$

где A, a — постоянные.

Таким образом, коэффициент в уравнении (1) является второй разностью потенциалов ионизации изоэлектронных ионов:

$$k_n = \frac{\mathcal{E}_{n,\,n} - 2\mathcal{E}_{n+1,\,n} + \mathcal{E}_{n+2,\,n}}{2}. \tag{6}$$

Уравнение (5) для ионов с порядковым номером $z+1$ и числом электронов $n+1$ относительно изоэлектронного иона с зарядом $n+1$ выразится следующим образом:

$$\mathcal{E}_{z+1,\,n+1} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} + (\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} - E_{n+1,\,n+1})(z-n) + \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1}}{2}(z-n)\,(z-n-1). \tag{7}$$

Разница между (7) и (5) уравнениями определяет коэффициенты уравнения (2):

$$k'_n = \mathcal{E}_{n+2,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} + \mathcal{E}_{n,\,n} - \mathcal{E}_{n+1,\,n}; \tag{8}$$

$$\delta'_n = \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1} - \mathcal{E}_{n,n} + 2\mathcal{E}_{n+1,\,n} - \mathcal{E}_{n+2,\,n}}{2}. \tag{9}$$

Для ионов с порядковым числом $z-1$ и числом электронов $n+1$ уравнение (5) относительно изоэлектронного иона с зарядом ядра $n+1$ выразится следующим образом:

$$\mathcal{E}_{z-1,\,n+1} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} + (\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+1,\,n+1})(z-n-2) + \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1}}{2}\,(z-n-3)\,(z-n-2). \tag{10}$$

Для иона с зарядом z и числом электронов n то же уравнение (5) относительн изоэлектронного иона с атомным номером $n+2$ имеет следующий вид:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+2,\,n} + (\mathcal{E}_{n+3,\,n} - \mathcal{E}_{n+2,\,n})(z-n-2) + \\ + \frac{\mathcal{E}_{n+2,\,n} - 2\mathcal{E}_{n+3,\,n} + \mathcal{E}_{n+4,\,n}}{2}(z-n-3)(z-n-2). \quad (1$$

Разница последних двух уравнений (10), (11) определяет коэффициенты уравнения (3

$$k''_n = \mathcal{E}_{n+3,\,n} - \mathcal{E}_{n+2,\,n} - \mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+1,\,n+1}; \quad (1$$

$$\delta''_n = \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+2,\,n} + 2\mathcal{E}_{n+3,\,n} - \mathcal{E}_{n+4,\,n}}{2}. \quad (1$$

Подобный анализ для иона с зарядом ядра z и числом электронов n относительн изоэлектронного иона с зарядом ядра $n+1$, а также иона с зарядом z и число электронов $n+1$ относительно изоэлектронного иона с зарядом ядра $n+1$ дае соответственно, следующие уравнения:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+1,\,n} + (\mathcal{E}_{n+2,\,n} - \mathcal{E}_{n+1,\,n})(z-n-1) + \\ + \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n} + \mathcal{E}_{n+3,\,n}}{2}(z-n-2)(z-n-1); \quad (1$$

$$\mathcal{E}_{z,\,n+1} = \mathcal{E}_{n+1,\,n+1} + (\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+1,\,n+1})(z-n-1) + \\ + \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1}}{2}(z-n-2)(z-n-1). \quad (1$$

Разница уравнений (14), (15) определяет коэффициенты в уравнении (4):

$$k'''_n = \mathcal{E}_{n+2,\,n} - \mathcal{E}_{n+1,\,n} - \mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+1,\,n+1}; \quad (1$$

$$\delta'''_n = \frac{\mathcal{E}_{n+1,\,n+1} - 2\mathcal{E}_{n+2,\,n+1} + \mathcal{E}_{n+3,\,n+1} - \mathcal{E}_{n+1,\,n} + 2\mathcal{E}_{n+2,\,n} - \mathcal{E}_{n+3,\,n}}{2}. \quad (1$$

Вычисленые коэффициенты из уравнений (6), (8), (9), (12), (13), (16), (17) по известны потенциалам ионизации [6] показывают в целом хорошее согласие с данны П. В. Немцова. Из тех же уравнений следует связь коэффициентов между собо Так, например, из уравнений (6) и (7) следует вывод $\delta'_n = k_{n+1} - k_n$; приведенн в таблице коэффициент $\delta'_{78} = 0{,}395$ имеет в действительности обратный знак.

Из работ П. В. Немцова и приведенного анализа можно сделать следующ заключение:

1. Уравнение (5) можно обобщить в такую явную форму, которая являет основной для всех четырех уравнений:

$$\mathcal{E}_{z,\,n} = \mathcal{E}_{n+m,\,n} + (\mathcal{E}_{n+m+1,\,n} - \mathcal{E}_{n+m,\,n})(z-n-m) + \\ + \frac{\mathcal{E}_{n+m,\,n} - 2\mathcal{E}_{n+m+1,\,n} + \mathcal{E}_{n+m+2,\,n}}{2}(z-n-m)(z-n-m-1), \quad (1$$

где m — целое положительное число.

2. Новых закономерностей в предложенных П. В. Немцовым эмпирическ уравнениях и их обобщенном выражении (18) нет.

Поступила
9. VII. 1958

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Немцов, Ж. физ. химии, 29, 1031, 1955.
2. П. В. Немцов, Ж. физ. химии, 29, 1236, 1955.
3. И. Н. Бронштейн, К. А. Семендяев, Справочник по математик 1945.
4. А. А. Диброва, Ж. экспер. и теор. физики, 8, 805, 1938.
5. А. А. Диброва, Изв. АН СССР. Сер. физ., 19, 10, 1955
6. Справочник химика, т. I, 1950.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
'. XXXIII 1959 № 2

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

К ВОПРОСУ О ВАЛЕНТНОМ СОСТОЯНИИ ИОНОВ ХРОМА В СОЕДИНЕНИЯХ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ХРОМОВОГО АНГИДРИДА

Т. В. Роде и А. А. Маненков

В работе одного из нас [1] на основании применения ряда методов физико-хими-ческого анализа было установлено, что при термическом разложении CrO_3 образуются ри химических соединения, а при давлении в 250 *атм*, кроме того, двуокись хрома rO_2. Химический анализ на трех- и шестивалентный хром приводит к установлению ля первых трех из указанных соединений формул — декахромата, бихромата и моно-ромата хрома. Однако при проведении химических анализов мокрым путем могло меть место диспропорционирование хрома промежуточной валентности на трех- и естивалентный, поэтому для установления валентности хрома в полученных соеди-ениях, не нарушая их природы, было проведено исследование их методом электрон-ого парамагнитного резонанса. Измерения проводились на частоте 9375 *мггц*. Ис-едование CrO_3 (в соответствии с теоретическими представлениями) показало, что ектронного парамагнитного резонанса у него не наблюдается.

Исследования дека- и бихромата хрома показало наличие у них линии поглощения, оответствующей g-фактору $\sim 1{,}9$, и шириной около 100 *гс*, которая, по всей вероятно-и, обусловлена парамагнитным резонансом иона трехвалентного хрома и принадлежит ектронному переходу $M = {}^1/_2 \leftrightarrow -{}^1/_2$. так как частота ее близка к той, которая наблю-ается в монокристаллах, содержащих трехвалентный хром, в частности, в монокристал-е $Al_2O_3 \cdot Cr_2O_3$ [2]. Линий поглощения, соответствующих другим электронным перехо-ам, не наблюдалось вследствие анизотропного уширения, так как опыты велись на рошкообразных образцах.

Эти данные указывают на наличие трехвалентного хрома в исследованных соеди-ениях и на отсутствие диспропорционирования при химическом анализе хроматов рома мокрым путем. Полученные данные находятся в соответствии с формулами, едложенными для них Т. В. Роде [1].

В образце монохромата хрома наблюдаются две широкие линии поглощения, не впадающие с линией для дека- и бихроматов и обусловленные, по-видимому, ферро-агнитным резонансом. Измерения статической магнитной восприимчивости пока-али в нем и в двуокиси хрома наличие сильного ферромагнетизма.

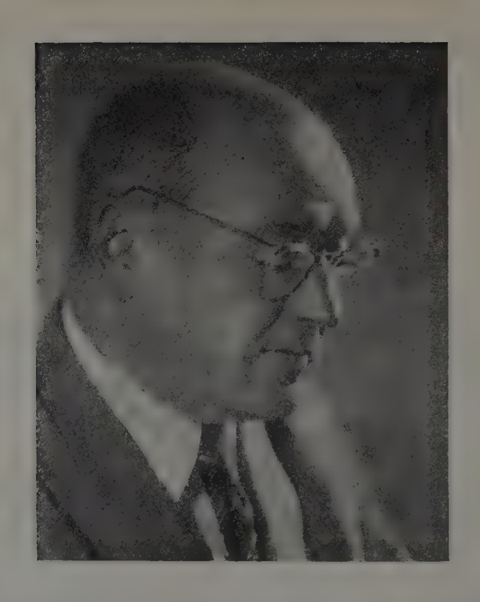
Двуокись хрома имела широкую линию поглощения с максимумом около 2000 *гс*. нтенсивность линий поглощения у монохромата и у двуокиси хрома была в десятки аз больше, чем таковая у парамагнитных дека- и бихромата хрома.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Курнакова
Москва

Поступила
28.X.1958

ЛИТЕРАТУРА

Т. В. Роде, Кислородные соединения хрома, Автореферат диссертации, ИОНХ АН СССР, 1956.
А. А. Маненков и А. М. Прохоров, Ж. экспер. и теор. физики, 28, 762, 1955.



АЛЕКСЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ БАЛАНДИН

(К 60-летию со дня рождения)

20 декабря 1958 г. исполнилось 60 лет выдающемуся советскому ученому акад
мику Алексею Александровичу Баландину. 35 лет его плодотворной научной деятел
ности обогатили мировую науку фундаментальными исследованиями в области ге
рогенного катализа.

А. А. Баландин является учеником Н. Д. Зелинского и принадлежит к его нау
ной школе. Им создана мультиплетная теория катализа, охватывающая обширн
опытный материал. Теория А. А. Баландина, основанная на учении о строении вещ
ства, устанавливает определенное соотношение между геометрией расположения ато
ных групп, непосредственно изменяющихся при катализе во время реакции, и геоме
рией активных центров — мультиплетов и одновременно учитывает определенн
энергетические соотношения, что во многих случаях дает возможность судить зара
о свойствах веществ как катализаторов для различных реакций. Эта теория непреры
но, в течение уже 30 лет, развивается, совершенствуется и в настоящее время являет
ценным орудием в руках исследователя при подборе катализаторов для самых разн
образных химических реакций. Классификация органических реакций, построенн
на основе мультиплетной теории, позволяет находить новые каталитические реакци
На основе своей теории и классификации А. А. Баландин изучил мало разработанн
и до того времени неизвестные реакции — дегидрогенизацию парафинов, олефин
алкилбензолов, продукты дегидрогенизации которых важны для промышленного си
теза мономеров, для получения синтетического каучука и других высокополимеро
Кроме того, были предсказаны и затем изучены реакции дегидрогенизации амин
гидрогенизации органических перекисей и др.

Современные сведения о форме и размерах молекул и о решетках кристаллов по
воляют строить модели мультиплетных комплексов. Так, согласно теории, для деги
рогенизации циклогексана и его производных катализаторами могут быть металл
кристаллизующиеся в кубической и гексагональной системах, кроме того, атомн
радиусы катализаторов должны лежать в определенных пределах. Это дает возмо
ность указать, какие металлы могут быть катализаторами для указанных реакци
Недавно было показано, что циклогексан, как и предсказывала мультиплетная те
рия, дегидрируется на рении.

А. А. Баландин является одним из пионеров изучения кинетики органически
каталитических реакций. Им выведено общее кинетическое уравнение для мономол
кулярных реакций в проточной системе. А. А. Баландиным с сотрудниками пров
дены обширные исследования, касающиеся кинетики, главным образом, дегидрог
низации углеводородов, дегидрогенизации и дегидратации спиртов и дегидрогениз
ции аминов.

Противоречия в кинетических уравнениях, выведенных на основании уравнени
Лэнгмюра, касающиеся однородности и неоднородности поверхности катализатор
устраняются теорией квазиоднородных поверхностей, подробно разработанной А. А. Б
ландиным.

Работы Алексея Александровича и сотрудников по кинетике гетерогенно-катали-ических реакций позволили получить данные о свойствах активированного и пред-лествующего ему адсорбционного комплексов. Образование этих комплексов является аиболее ответственной стадией в механизме гетерогенного катализа. Очень важными войствами этих комплексов являются их термодинамические свойства (изменение вободной энергии, энтропии и энтальпии). А. А. Баландин с сотрудниками изучили инетику дегидрогенизации спиртов различного строения на металлических и окис-ых катализаторах. Были определены удельные поверхности, относительные адсорб-ионные коэффициенты, истинные константы скорости реакции, энергии активации, ермодинамические функции каталитически-активной поверхности. Найдено суще-твование закономерности, связывающей энтальпию с энтропией адсорбции. Изучается инетика дегидратации спиртов в адсорбционном монослое. Методом меченых атомов зучались кинетика и механизм дегидратации этилового спирта на окиси алюминия кинетика дегидрогенизации бутана и бутилена. Подробно исследованы реакции ка-алитического получения стирола и его гомологов, имеющих большое значение для син-етического каучука и пластических масс.

А. А. Баландин создал теорию гидрогенизации непредельных соединений. В этой еории выдвигаются новые представления о механизме каталитической гидрогениза-ии непредельных соединений, связанные с мультиплетной теорией. Дан вывод кинети-еских уравнений, оправдывающихся в широком диапазоне концентраций. Эта теория меет большое практическое значение при промышленном способе получения высоко-ктановых авиабензинов, при гидрогенизации жиров и т. д. На большом эксперимен-альном материале по гидрогенизации более 100 фурановых соединений на никеле и гидрированию органических перекисей на никеле, платине и палладии Алексей лександрович провел проверку расчетов мультиплетной теории по последовательно-и реакций гидрогенизации. Экспериментальные данные показали полное соответ-вие с расчетами мультиплетной теории и с теорией гидрогенизации.

Мультиплетная теория оказалась полезной в работах Алексея Александровича сотрудниками при изучении гидрирования полисахаридов с целью получения мно-атомных спиртов. В этом направлении получены практически важные результа-ы. Большое значение для развития структурной стороны мультиплетной теории име-и работы по кинетике гидрогенизации производных триптицена. Эти молекулы сло-ной формы, не способные уложиться на плоскости, гидрируются на никеле уже при ° и 1 *атм*. Факт их гидрогенизации доказывает, что активные центры катализа-ра находятся на выступах каталитической поверхности.

Мультиплетная теория получила значительное развитие при нахождении закономер-стей для подбора катализаторов. Теория показывает, что максимум каталитической тивности должен быть при не слишком сильной адсорбции, причем максимуму ката-тической активности соответствует адсорбционный потенциал, равный половине ммы энергий реагирующих и разрывающихся связей. Выведены условия повышения тивности в смешанных катализаторах. Степень ненасыщенности поверхностных ато-в учитывается влиянием числа соседей у атомов активных центров и выражается че-з долю энергии сублимации. В теории рассматривается влияние природы реагирую-его вещества и катализатора на скорость реакции. Эта серия работ А. А. Баландина едставляет собой существенный вклад в теорию подбора катализаторов.

В настоящее время получен большой экспериментальный материал по определению ергий связи реагирующих атомов в молекуле с атомами катализатора кинетическим тодом на окисных катализаторах. Исследовалась кинетика многих реакций, в осо-нности, дегидрогенизации циклических углеводородов и параллельной дегидро-изации и дегидратации спиртов на окислах: Be, Al, Ti, Zr, Th, Cr, Mo, J, Sm, La, , Не и др. На металлических катализаторах (Ni, Fe, Pd, Pt) определены энергии язи Н, С и О путем применения уравнений мультиплетной теории к опытным энергиям тивации простейших реакций: *о*-, *п*-превращения водорода, дейтерообмена, гидро-нолиза этана, гидрирования олефинов и др., а также методом адсорбционно-химиче-их равновесий. Знание энергий связи требуется для теории подбора катализаторов.

Последнее время мультиплетная теория применена к ферментативному и асиммет-ческому катализу.

Теоретические работы А. А. Баландина, всегда связанные единой идеей, проверяют- и подкрепляются большим экспериментальным материалом. Его работы являются нейшим вкладом в развитие науки о катализе и имеют большое значение для про-шленности. А. А. Баландиным с сотрудниками опубликовано более 500 научных бот, а также получено 12 авторских свидетельств на изобретения.

В настоящем кратком обзоре затронута только часть работ по катализу и совсем затронуты работы А. А. Баландина в некоторых других областях химии (адсорбция, акции в электроразрядах, структурная алгебра и др.).

А. А. Баландин возглавляет большой коллектив научных работников. Он заведует бораторией кинетики каталитических органических реакций и лабораторией Н. Д. Зелинского в ИОХ АН СССР.

А. А. Баландин сочетает свою научную работу с большой педагогической деятель-стью и подготовкой квалифицированных кадров. Он впервые создал курс, специ-ьную лабораторию и кафедру органического катализа в МГУ и до настоящего време- заведует этой кафедрой. Им подготовлена многочисленная школа учеников, среди

них академики республиканских Академий наук, профессора, кандидаты химическ наук.

К научной школе А. А. Баландина в настоящее время относятся: Е. А. Агроном О. К. Богданова, А. Х. Борк, И. И. Брусов, В. Э. Вассерберг, Н. А. Васюни П. Г. Иванов, Г. В. Исагулянц, Е. И. Клабуновский, С. Л. Киперман, А. И. Куки Г. М. Марукян, В. В. Патрикеев, С. Е. Райк, А. П. Руденко, Т. А. Словохотов Н. П. Соколова, А. А. Толстопятова, Л. Х. Фрейдлин, А. П. Щеглова и др.

А. А. Баландин ведет большую научно-организационную работу, являясь пред дателем Совета по проблеме «Научные основы подбора катализаторов» при от лении химических наук АН СССР; этот совет координирует все работы по катали в СССР.

Выдающаяся научная, педагогическая и научно-организационная деятельно А. А. Баландина высоко оценена партией и правительством. А. А. Баландин награжд орденом Ленина, двумя орденами Трудового Красного Знамени и медалями, ему прис но звание лауреата премии им. И. В. Сталина. Кроме того, ему присуждены Менделе ская и Лебедевская премии за исследования в области синтетического каучука и д гие работы. В настоящее время А. А. Баландин продолжает также плодотворно и неу мимо развивать работы в области теории и практики катализа.

А. А. Толстопят

МИХАИЛ ИСААКОВИЧ ТЕМКИН

(К 50-летию со дня рождения)

Более 25 лет научной деятельности проф. Михаила Исааковича Темкина было священо теоретическим проблемам физической химии. Основные исследования . И. Темкина относятся к области кинетики и механизма каталитических реакций, которой М. И. Темкин является одним из ведущих ученых нашей страны.

М. И. Темкин — автор теории кинетики каталитических реакций на неородных поверхностях, являющейся важным вкладом в учение о катализе. Эта теоя исходит из логарифмической изотермы адсорбции (изотерма Темкина), обоснований в его работах. Опираясь на указанную теорию, М. И. Темкин и его сотрудники в де экспериментальных работ установили кинетику и механизм важнейших процесв химической технологии — синтеза аммиака, реакции водяного газа, газификации ля и других. Теория синтеза аммиака М. И. Темкина получила широкую известность признание как в СССР, так и за рубежом. Число работ, посвященных проверке и звитию этой теории, а также ее приложению к расчетам промышленной аппаратуры нтеза аммиака, насчитывается десятками.

М. И. Темкин первый дал строгое математическое решение задачи об определении рактера неоднородности поверхности по изотерме адсорбции, а также по форме кинеческого уравнения реакции. Он развил теорию эффектов взаимного влияния адсорбиванных молекул, приводящих к «индуцированной» неоднородности поверхности.

Большое значение имеет установленная М. И. Темкиным применимость линейного отношения между энергией активации и тепловым эффектом к гетерогенным каталическим процессам и процессам хемосорбции. Опираясь на это соотношение, М. И. Темн рассмотрел в общей форме вопрос об оптимальной для данной реакции энергии язи промежуточных поверхностных соединений и получил выводы, являющиеся щественным вкладом в теорию рационального подбора катализаторов. Эта работа ла в 1957 г. удостоена премии им. А. Н. Баха.

М. И. Темкин выдвинул представление об адсорбционных процессах особого рода, к бы промежуточных между обычной хемосорбцией и растворением, для которых он едложил название «глубокая адсорбция». Значение глубокой адсорбции для кинетики акций показано им на примере каталитического окисления этилена.

М. И. Темкин распространил метод переходного состояния на гетерогенные катаческие реакции и процессы активированной адсорбции. Таким путем он впервые лучил общие теоретические выражения для абсолютной скорости реакций на поверхстях твердых тел. Этот результат является фундаментальным для теории катализа.

В ряде работ М. И. Темкин и его сотрудники разрабатывали вопросы диффузионй кинетики при гетерогенном катализе. Из этих работ наибольшее значение имеют следования окисления аммиака, результаты которых используются промышленною.

В связи с задачей определения энергии активации реакций кислотного катализа, И. Темкин и его сотрудники определили температурную зависимость кисности в важнейших концентрированных кислотах (соляная, серная, фосфорная). ираясь на эти данные, они по-новому осветили вопрос о зависимости скорости реций от кислотности среды.

М. И. Темкиным создан ряд новых экспериментальных методов. Предложенный проточно-циркуляционный метод изучения кинетики гетерогенных каталитическ реакций во многих отношениях превосходит более старые методы и все шире при няется в различных лабораториях. Большой интерес представляет также метод адсор ционно-химического равновесия, позволяющий определять свободные энергии повер ностных соединений, что важно для развития теории подбора катализаторов.

М. И. Темкиным выполнен ряд ценных работ и в других областях физической х мии. Отметим некоторые из них, имеющие большое значение.

М. И. Темкин показал на примере разряда ионов водорода, что энергия активац электрохимических процессов может быть определена теоретически и эксперимента но таким образом, что трудности, связанные с так называемой проблемой абсолютн потенциалов, устраняются. Соответствующий результат был получен им также п помощи метода переходного состояния для энтропии активации; тем самым вперв был правильно решен вопрос об абсолютной скорости электрохимических процесс

Вызвала большой интерес и послужила толчком к ряду работ как в СССР, так и рубежом, ионная теория смесей расплавленных солей и металлургических шлак предложенная М. И. Темкиным.

В работах по термоэлектрическим явлениям в растворах электролитов М. И. Т кин, плодотворно используя термодинамику необратимых процессов, показал возм ность определения новой величины, характеризующей свойства ионов в раствор «энтропии движущихся ионов». Этот вывод недавно получил подтверждение в работ английских авторов.

Несколько работ М. И. Темкина посвящено термодинамическим свойствам реа ных газовых смесей. Из других его работ в области химической термодинамики укаж на метод расчета химических равновесий, вошедший в ряд учебников и справочник Всего им опубликовано около ста печатных работ.

М. И. Темкин является одним из тех советских исследователей в области физи ской химии, которые успешно сочетают работы в области эксперимента и теор

В течение многих лет М. И. Темкин ведет большую педагогическую работу, чи курсы по различным разделам физической химии для студентов, аспирантов и научн работников. Им подготовлено большое число аспирантов, ставших самостоятельны научными работниками. С 1939 по 1949 г. М. И. Темкин был редактором Журна физической химии.

Деятельность проф. М. И. Темкина получила высокую правительственную оцен Он награжден орденом Трудового Красного Знамени и орденом Знак Почета.

Л. О. Апельбаум, А. И. Гельбштейн, Н. В. Кулькова, Н. М. Моро

СОДЕРЖАНИЕ

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

CONTENTS

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

-01545 Подписано к печати 19/II 1959 г. Печ. л. 23,29+2 вкл. Уч.-изд. л. 25,8
ормат бумаги 70×108¹/₁₆ Бум. л. 8¹/₂ Зак. 1254 Тираж 3550 экз.

-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

22 руб. 50 коп.